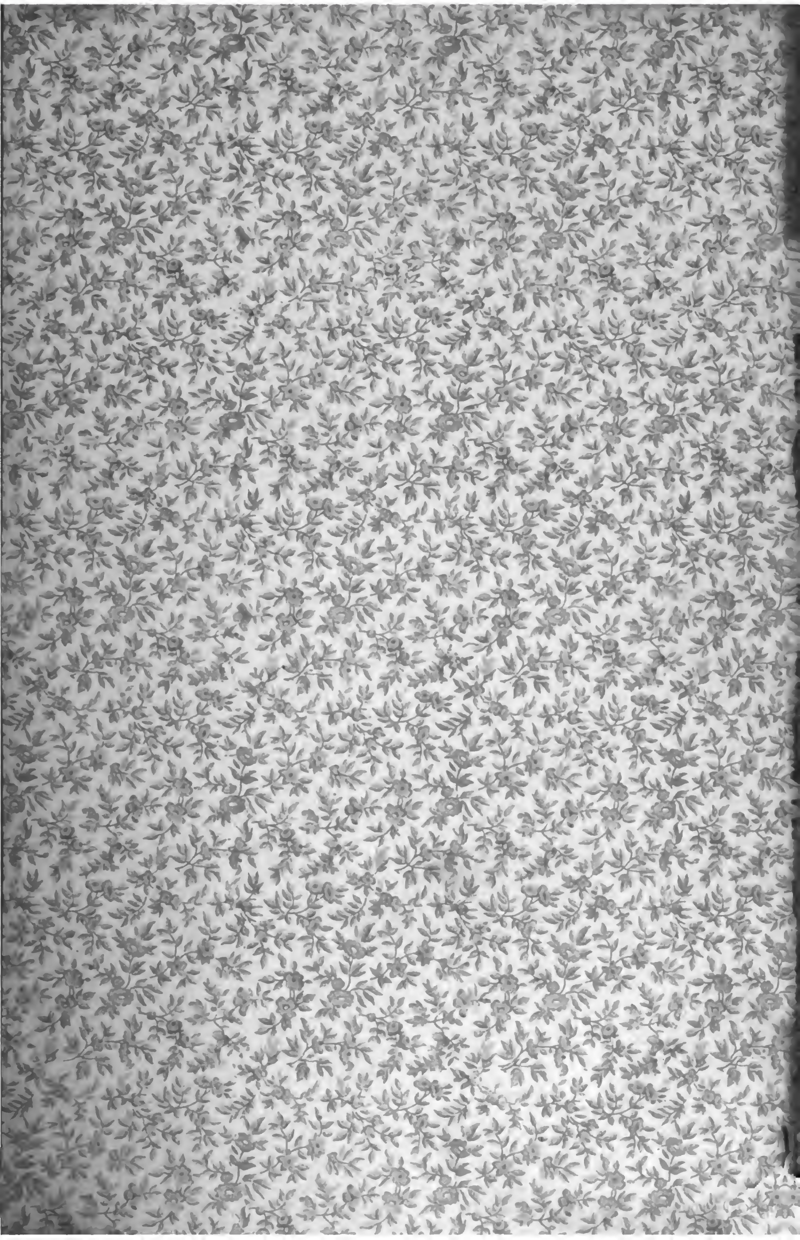
Encyklopaedie der Naturwissen...

Gustav Jäger, Wendelin Förster



ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1890.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. AHRENS-BRESLAU, DR. BAURATH-BRESLAU, DR. BEREND-KIEL, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, DR. DÜRKOPF-KIEL, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, DR. HINRICHSEN-GÖRLITZ, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU, PROF. DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. SEUBERT-TÜBINGEN, DR. STOEHR-KIEL, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT HOLZSCHNITTEN.

ACHTER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1890.

Natrium.*) Geschichtliches. Mit »Borith« und »Neter« bezeichnete man im jüdischen Alterthum Stoffe, die zum Waschen der Kleider benutzt wurden. Jenes wurde aus Holzasche gewonnen und war kohlensaures Kalium, Potasche; das Neter, dessen Aufbrausen beim Uebergiessen mit Essig in den Sprüchen SALOMONIS erwähnt wird, und das LUTHER mit Kreide übersetzte, war wohl zweifellos kohlensaures Natrium, Soda, welches Salz im Orient und im nördlichen Afrika nicht selten als Auswitterung aus stehenden Gewässern gefunden wurde. Das Wort Neter finden wir im griechischen νίτρον und lateinischen *nitrum* wieder. Dies bedeutete, wie aus einigen Stellen des PLINIUS hervorgeht, die aus den Natronseeen Egyptens ausgewitterte Soda. Allmählich aber wurde dieser Name auf Salpeter übertragen, und mit dem 15. Jahrhundert wurde das mineralische Alkali, die Soda, um Verwechselungen zu vermeiden, mit Natrum oder Natron be-

---

*) 1) DAVY, Philos. Transact. 100 (1810), pag. 16. 2) GAY-LUSSAC u. THENARD, Recherches physico-chimiques 1, pag. 74 u. 126. 3) BRUNNER, SCHWEIGG. Journ. 71, pag. 201. 4) STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 43, pag. 5. 5) Techn. chem. Jahrb. 10, pag. 54. 6) LINNEMANN, Journ. pr. Chem. 75, pag. 128. 7) BAUMHAUER, Journ. pr. Chem. 102, pag. 123, 361. 8) LONG, Journ. chem. soc. 13, pag. 122. 9) BUNSEN, Ann. 125, pag. 368. 10) SCHRÖDER, POGG. Ann. 106, pag. 226. 11) BAUMHAUER, Ber. 6, pag. 655. 12) HAGEN, WIED. Ann. 19, pag. 436. 13) JOANNIS, Ann. chim. phys. (6) 12, pag. 358. 14) CALVERT u. JOHNSON, Phil. Transact. 148, pag. 349. 15) REGNAULT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 268. 16) WANKLYN, Journ. chem. soc. (2) 7, pag. 197. 17) MERZ u. WEITH, Ber. 6, pag. 1518. 18) NETTO, Chem. Ind. 1889, pag. 54. 19) SEELEY, Chem. News 23, pag. 169. 20) CAPPEL, POGG. Ann. 139, pag. 628. 21) LIVEING u. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 132; 28, pag. 352; 29, pag. 398, 482. 22) LOCKYER, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 140, 266. 23) ROSCOE u. SCHUSTER, Proc. Roy. Soc. 22, pag. 362. 24) L. MEYER u. SEUBERT, Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883. 25) JOANNIS, Ann. chim. phys. (6) 12, pag. 358. 26) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 273. 27) BEKETOFF, Ber. 12, pag. 856; 16, pag. 1854. 28) SCHEURER-KESTNER, Bull. soc. chim. 18, pag. 483. 29) LUNGE, Handb. d. Sodafabrikation, Bd. II, pag. 552. 30) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 12, pag. 358. 31) THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, pag. 84. 32) RÜDORFF, POGG. Ann. 116, pag. 55. 33) GÖTTIG, Ber. 1887, pag. 543. 34) VERNON HARCOURT, Journ. chem. soc. 15, pag. 276. 35) FAIRLIE, Journ. chem. soc. 1877, 1, pag. 125. 36) H. ROSE, POGG. Ann. 31, pag. 133. 37) STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 40, pag. 769. 38) QUINCKE, POGG. Ann. 138, pag. 141. 39) KARSTEN, Salinenkunde, Berlin 1847, Bd. II, pag. 38. 40) POGGIALE, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 469. 41) GERLACH, Zeitschr. analyt. Chem. 8, pag. 279. 42) CARNELLEY, Journ. chem. soc. 29, pag. 498; 33, pag. 280. 43) BRAUN, POGG. Ann. 154, pag. 190. 44) COPPET, Bull. soc. chim. 17, pag. 201; Ann. chim. phys. (4) 25, pag. 506; (5) 30, pag. 419. 45) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 17, 22. 46) RÜDORFF, POGG. Ann. 122, pag. 337. 47) GIRARDIN, Ann. chim. phys. (4) 5, pag. 146. 48) LOWITZ, CRELL's Ann. (1793) 1, pag. 314. 49) MITSCHERLICH, Journ. pr. Chem. 83, pag. 485. 50) FUCHS,

zeichnet. Als man erkannte, dass dies Alkali eine Metallverbindung sei, und als DAVY in der That das Metall daraus isolirt hatte, nannte man dieses »Natrium«. Schon früher hatte DUHAMEL DE MONCEAU (1700—1781) festgestellt, dass das Kochsalz, die verbreitetste Natriumverbindung, das mineralische Alkali, also Natron, liefern könne. Im Englischen und Französischen wird statt Natrium das Wort Sodium benutzt, welches von Soda abgeleitet ist, einem Wort, das im mittelalterlichen Latein *sodanum* geschrieben wird und nach Einigen von *solida*, fest, vielleicht aber von dem deutschen »Sieden« abstammt.

Vorkommen. Die Natriumverbindungen sind in der Natur sehr verbreitet und kommen in grossen Mengen vor. Vor allem ist das Natriumchlorid oder Kochsalz zu nennen, welches gelöst im Meerwasser und Salzquellen enthalten ist und als Steinsalz oft mächtige Lager in verschiedenen geologischen Formationen bildet. Natriumnitrat oder Chilesalpeter findet sich in mächtigen Schichten in Peru, Chile und Bolivia. Natriumcarbonat scheidet sich durch Verdunstung des Wassers einiger Salzseeen in Egypten, Persien, Thibet und Indien aus; diese

KARST. Archiv 74, pag. 407. 51) KINGZETT, Journ. chem. soc. (2) 11, pag. 456. 52) BARRESWIL, Journ. de pharm. (3) 12, pag. 456. 53) DELALANDE u. PRUD'HOMME, Bull. soc. chim. 20, pag. 74. 54) GORGEU, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 145. 55) HENRY, Journ. de pharm. 15, pag. 54. 56) KREMERS, POGG. Ann. 99, pag. 443. 57) FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 77 pag. 519. 58) H. SCHIFF, Ann. 108, pag. 21. 59) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 94. 60) MERZ u. WEITH, Ber. 6, pag. 1518. 61) STEPHANI, Journ. de Pharm. (3) 26, pag. 450. 62) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 17, pag. 385. 63) FILHOL, Jahresber. d. Chem. 1848, pag. 41. 64) KREMERS, POGG. Ann. 108, pag. 120. 65) SCHUCH, Ann. 126, pag. 108. 66) JEAN, Compt. rend. 66, pag. 801, 918. 67) GUNTZ, Compt. rend. 157, pag. 1558. 68) BERZELIUS, Lehrbuch III. 69) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 32. 70) BASAROW, Ber. 7, pag. 1121. 71) STOLBA, Zeitschr. anal. Chem. 11, pag. 199. 72) MARIGNAC, Ann. min. (5) 12, pag. 18; 15, pag. 236. 73) BAUMGARTEN, Jahresber. 1865, pag. 219. 74) BRIEGLEB, Ann. 117, pag. 95. 75) PRIWOZNIK, Ann. 164, pag. 69. 76) GIBBS, Sillim. Amer. Journ. (2) 44, pag. 213. 77) KIRCHER, Ann. 31, pag. 339. 78) WEYL, POGG. Ann. 123, pag. 362. 79) FINGER, POGG. Ann. 128, pag. 635. 80) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 128, pag. 172. 81) FILHOL, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 529. 82) KOLB, Ann. chim. phys. (4) 10, pag. 106. 83) STROMEYER, Ann. 107, pag. 172. 84) SABATIER, Compt. rend. 89, pag. 43, 234; 90, pag. 1557. 85) GERNEZ, Compt. rend. 64, pag. 86. 86) BÖTTGER, Ann. 213, pag. 335. 87) SCHÖNE, Jahresber. d. Chem. 1867, pag. 190. 88) BERZELIUS, POGG. Ann. 6, pag. 437. 89) UELSMANN, Ann. 116. pag. 127. 90) FABRE, Ann. chim. phys. (6) 10, pag. 472. 91) JACKSON, Ber. 7, pag. 1277. 92) GAY-LUSSAC u. THENARD, Recherches physico-chimiques I, pag. 354. 93) BEILSTEIN u, GEUTHER, Ann. 108, p.ag. 88. 94) BERLÉ, Journ. pr. Ch. 66, pag. 73. 95) BUNSEN, Ann. 138, pag. 292, 96) VIGIER, Bull. soc. chim. 3, pag. 7. 97) LANDOLT, Ann. 89, pag. 201. 98) JANOWSKY, Ber. 6, pag. 226. 99) LABARRAQUE, Journ. chim. médic. 2, pag. 165. 100) MEYER u. SCHINDLER, Repert. f. Pharm. 31, pag. 1. 101) SOUBEYRAN, Ann. chim. phys. (2) 48, pag. 145. 102) PHILLIPS, Phil. Magaz. 1, pag. 376. 103) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 377. 104) MILLON, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 326. 105) WITTSTEIN, Rep. Pharm. 62, pag. 216. 106) HOPFER DE L'ORME, Mag. Pharm. 33, pag. 37. 107) BÖTTGER, Ann. 57, pag. 139. 108) MARBACH, POGG. Ann. 91, pag. 482. 109) KREMERS, POGG. Ann. 92, pag. 499; 97, pag. 4. 110) SCHLÖSING, Compt. rend. 73, pag. 1272. 111) GERNEZ, Compt. rend. 66, pag. 853. 112) KREMERS, POGG. Ann. 95, pag. 121. 113) SÉRULLAS, Ann. chim. phys. (2) 46, pag. 299. 114) BALARD, Ann. chim. phys. (2) 37, pag. 337. 115) MARBACH, POGG. Ann. 94, pag. 412. 116) LÖWIG, Mag. Pharm. 33, pag. 6. 117) KREMERS, POGG. Ann. 97, pag. 1; 99, pag. 271 u. 443. 118) FRITZSCHE, Bull. Acad. St. Petersburg 15, pag. 273. 119) MAGNUS u. AMMERMÜLLER, POGG. Ann. 28, pag. 523. 120) LANGLOIS, Ann. phys. chim. (3) 34, pag. 259. 121) LANTSCH, Journ. pr. Chem. 100. pag. 65. 122) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 90, pag. 13

Ablagerungen heissen Trona oder Urao. Wasserfreies Natriumsulfat bildet das Mineral Thenardit. Gelöst findet es sich, gleich wie das Carbonat, in vielen Mineralwässern. Auch Natriumborat kommt in Salzquellen vor. Natriumsilicat ist ein Bestandtheil vieler Mineralien. Natriumfluorid in Verbindung mit Aluminiumfluorid bildet das in Grönland vorkommende Mineral Kryolith. Natriumhaltige Mineralien von geringerer Bedeutung sind u. a. der Gay-Lussit, ein Doppelcarbonat von Natrium und Calcium; Boronatrocalcit und Kryptomorphit, Doppelborate von Natrium und Calcium; Glauberit, ein Natrium-Calcium-Sulfat. Von natriumhaltigen Doppelsilicaten seien die Feldspathe Albit und Oligoklats ferner Sodalith, Natrolith, Analcim, Hauyn genannt.

Im Pflanzenreich, wenigstens in den Landpflanzen, ist das Natrium nicht so verbreitet wie das Kalium. Die Asche der Kulturpflanzen, besonders der Leguminosen, der Getreidearten, der Kartoffel, des Tabaks, der Eiche u. s. w. ist natronfrei, auch wenn die Pflanzen auf salzhaltigem Boden, z. B. in der Nähe des Meeres wachsen. Gewisse Seepflanzen, die nach PÉLIGOT fast alle der Familie

---

123) LIEBIG, Ann. 25, pag. 440. 124) SÉRULLAS, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 125; 45, pag. 59. 125) DITTE, Ann. chim. phys. (4) 21, pag. 5. 126) BENCKISER, Ann. 17, pag. 254. 127) MILLON Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 418. 128) PENNY, Ann. 37, pag. 202. 129) IHRE, Svensk. Akad. Förh. (1867). 130) HAMPE, Ann. 125, pag. 336. 131) ETARD, Bull. soc. chim. 27, pag. 434. 132) BROOKE, Ann. Phil. 21, pag. 452. 133) SÉNARMONT, Compt. rend. 38, pag. 105. 134) FRIEDEL, Bull. soc. chim. 17, pag. 482. 135) SCHIFF, Ann. 118, pag. 365. 136) RÜDORFF, Ber. 2, pag. 68. 137) SCHULTZ, Zeitschr. Chem. 5, pag. 531. 138) GÉRARDIN, Ann. chim. phys. (4) 5, pag. 12. 139) KOPP, Ann. 34, pag. 260. 140) PERSON, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 250. 141) Graf SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 102, pag. 293 u. 644. 142) MAUMENÉ, Compt. rend. 58, pag. 81. 143) LOOSE, Pharm. Centralbl. 1837, pag. 505. 144) WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. 492. 145) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 298. 146) SCHULTZ. SELLACK, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 459. 147) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 246; 94, pag. 507. 148) VAUQUELIN, Ann. de chim. 24, pag. 264. 149) MUSPRATT, Ann. 50, pag. 268,. 64, pag. 240. 150) DE FORCRAND, Compt. rend. 98, pag. 738. 151) GERVEZ, Compt. rend. 64, pag. 606. 152) BARBAGLIA u. GUCCI, Ber. 1880, pag. 2325. 153) SPRING, Ber. 7, pag. 1160, 154) MARIGNAC, Ann. des mines (5) 12, pag. 30. 155) TAUBER, Techn. chem. Jahrb. 10, pag. 131. 156) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 78, pag. 593. 157) COPPET, Compt. rend. 79, pag. 167, 158) BERTHELOT, Compt. rend. 78, pag. 1722. 159) LOEWEL, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 334, 49, pag. 32. 160) GERNEZ, Compt. rend. 60, pag. 833. 161) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 11, pag. 312. 162) UNGER, Ann. 63, pag. 240. 163) SCHEURER-KESTNER, Ann. chim. phys. (4) 1, pag. 412. 164) STROMEYER, Ann. 107, pag. 361. 165) WAGNER, Regesten der Sodafabrikation (1866) 51. 166) NICHOLSON, Chem. News 26, pag. 147. 167) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 12, pag. 138. 168) H. ROSE, POGG. Ann. 82, pag. 545. 169) LESCOEUR, Compt. rend. 78, pag. 1044. 170) FRITSCHE, Journ. pr. Chem. 72, pag. 291. 171) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 128, pag. 311. 172) TISSIER, Compt. rend. 56, pag. 848. 173) STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 49, pag. 82. 174) H. ROSE, POGG. Ann. 96, pag. 152. 175) WÖHLER, Ann. 99, pag. 255. 176) TISSIER, Compt. rend. 48, pag. 628; 43, pag. 102. 177) SCHUH, Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 193. 178) v. HAUER, Wien. Akad. Ber. 15, pag. 35. 179) CROFT, Philos. Magaz. 21, pag. 356. 180) SOBRERO u. SELMI, Ann. chym. phys. (3) 29, pag. 161. 181) POGGIALE, Compt. rend. 20, pag. 1180. 182) STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 43, pag. 971. 183) JOHNSTON, Edinb. Journ. of sc. 3, pag. 131. 184) SCHNEIDER, POGG. Ann. 138, pag. 302. 185) SCHNEIDER, POGG. Ann. 151, pag. 446. 186) VÖLCKER, Ann. 59, pag. 35. 187) BERTHIER, Ann. chim. phys. 22, pag. 245. 188) SCHNEIDER, POGG. Ann. 149, pag. 391. 189) SADTLER, Sillim. Am. Journ. (2) 49, pag. 196. 190) W. SCHULTZE, Jahresber. f. Chem. 1864, pag. 270. 191) GORGEU, Compt. rend. 96, pag. 376. 192) WYROUBOFF, Bull. soc. min. 9, pag. 35. 193) SCACCHI, Accad. di Napoli t. 3 (1868). 194) BILTZ, Zeitschr. anal. Chem. 1874, pag. 126. 195) v. HAUER,

der Atripticeen oder Klinopodeen angehören, sind verhältnissmässig reich an Natron. Fucusarten, Algen, die im Meere selbst wachsen, also in einer an Natriumverbindungen reichen, an Kaliumverbindungen sehr armen Lösung, geben gleichwohl eine Asche, deren Gehalt an Kali grösser ist als an Natron. Die Pflanzen enthalten das Sulfat, Jodid, Chlorid und organische Salze des Natriums. DUHAMEL und CADET, welche zuerst Kali von Natron bestimmt unterschieden, zeigten, dass Strandpflanzen, deren Asche natronreich ist, nach ihrer Versetzung ins Binnenland eine immer natronärmer werdende, schliesslich fast natronfreie Asche liefern.

Im Thierkörper, namentlich in den thierischen Flüssigkeiten, finden sich stets Natriumverbindungen, besonders als Chlorid, Carbonat uud Phosphat.

Darstellung. DAVY(1) stellte das Natrium, analog seiner Kaliumdarstellung, durch Elektrolyse des Aetznatrons dar (vergl. Bd. V., pag. 409). Später zeigten GAY LUSSAC und THENARD (2), dass das Aetznatron auch durch Eisen bei Weissgluth zu Metall reducirt werden kann. BRUNNER (3) gewann Natrium, indem er ein inniges Gemenge von Natriumcarbonat und Kohle in eisernen Flaschen erhitzte. Dieses Verfahren wurde von ST. CLAIRE-DEVILLE (4) zu einer im grossen

---

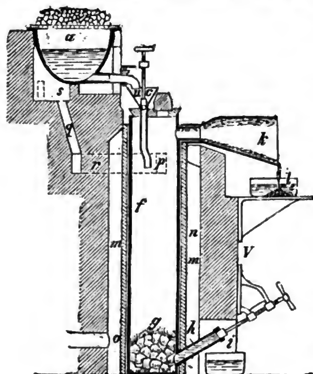
Wien. Akad. Ber. 15, pag. 43. 196) GEIGER, Mag. Pharm. 11, pag. 27. 197) MARIGNAC, Ann. Min. (5) 9, pag. 35. 198) MARIGNAC, Arch. scienc. phys. et nat. 46, pag. 193. 199) RÖSSLER, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 14. 200) BERTHIER, Ann. chim. phys. 38, pag. 256. 201) LENZ, Ann. 40, pag. 98. 202) VOHL, Ann. 96, pag. 237. 203) BERZELIUS, POGG. Ann. 47, pag. 199. 204) WALCHNER, Ann. 46, pag. 235. 205) RÜDORFF, Ber. 5, pag. 406. 206) KRAMERS, POGG. Ann. 99, pag. 50. 207) SCHIFF, Ann. 113, pag. 350. 208) BAUMHAUER, Journ. pr. Chem. 104, pag. 148. 209) PARMENTIER u. AMAT, Compt. rend. 98, pag. 735. 210) WOLCOTT GIBBS, Sillim. Amer. Journ. 37, pag. 346. 211) FIELD, Journ. chem. soc. (2) 1, pag. 28. 212) SPRING, Ber. 7, pag. 1160. 213) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. 69, pag. 196. 214) BERNTHSEN, Ber. 13, pag. 2277. 115) BUNTE, Ber. 7, pag. 646. 216) KRAUT, Ann. 117, pag. 97. 217) RATHKE, Journ. pr. Ch. 95, pag. 13. 218) KESSLER, POGG. Ann. 74, pag. 233. 219) KRAUT, Ann. 118, pag. 95. 220) NILSSON, Bull. soc. chim. 21, pag. 253. 221) SACC, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 119. 122) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 492. 223) JOLIN, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 533. 224) JOHNSON, Journ. pr. Chem. 62, pag. 261. 225) ABBOT, Sillim. Amer. Journ. (3) 14, pag. 281. 226) KOPP, Ann. 42, pag. 99. 227) SCHERBATSCHOFF, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 413. 228) GERNEZ, Compt. rend. 84, pag. 771. 229) SIEWERT, Zeitschr. ges. Nat.-Wiss. 19, pag. 17. 230) Techn. Chem. Jahrb. 7, pag. 89; 8, pag. 121. 231) Techn. Chem. Jahrb. 6, pag. 103; 7, pag. 88; 8, pag. 121; 9, pag. 135. 232) H. ROSE, POGG. Ann. 52, pag. 585. 233) PRÄTORIUS, Ann. 201, pag. 1. 234) WÖHLER, Ann. 119, pag. 375. 235) TESSIÉ DE MOTAY u. MARÉCHAL, Jahresber. chem. Techn. 1867, pag. 652. 236) FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 77, pag. 159. 237) QUINCKE, POGG. Ann. 138, pag. 141. 238) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 205. 239) SCHEERER, Ann. 116, pag. 134. 240) MALLARD, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 66. 241) LÖWEL, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 388; 34, pag. 327. 242) POGGIALE, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 468. 243) BENDIX in HOFMANN's Ber. über d. Entwickl. d. chem. Ind. 1, pag. 853. 244) DUMAS, Traité de Chimie II, pag. 474. 245) UNGER, Ann. 61, pag. 129; 63, pag. 240; 67, pag. 28. 246) SCHEURER-KESTNER, Compt. rend. 61, pag. 560, 640; 75, pag. 1184. 247) KOLB, Ann. chim. phys. (4) 7, pag. 118; 8, pag. 135; 10, pag. 106. 248) Techn. chem. Jahrb. 6, pag. 78, 80. 249) Techn. chem. Jahrb. 3, pag. 111. 250) Techn. chem. Jahrb. 1, pag. 143; 3, pag. 115. 251) Techn. chem. Jahrb. 10, pag. 125. 252) LUNGE, Handbuch der Sodafabrikation, Bd. II. 253) GERLACH, Zeitschr. analyt. Chem. 8, pag. 279. 254) LEGRAND, Ann. chim. phys. (2) 53, pag. 423. 255) FORDOS u. GÉLIS, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 86. 256) E. KOPP, Ann. chim. phys. (3) 48, pag. 81. 257) HAIDINGER, POGG. Ann. 5, pag. 367. 258) SCHINDLER, Mag. Pharm. 33, pag. 14. 259) SCHICKENDANTZ, Ann. 155, pag. 359. 260) PERSOZ, POGG. Ann. 32, pag. 363. 261) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 32, pag. 303. 262) THOMSEN, DINGL. pol. Journ. 19, pag. 341, 479. 263) STOLBA, Journ. pr. Chem. 97, pag. 503. 264) SCHIFF, Ann. 108, pag. 326. 265) DEBRAY, Compt.

Maassstabe ausführbaren Methode entwickelt. Man bedient sich dabei der von DONNY und MARESKA angegebenen Destillirvorlagen (a. a. O.). Die Darstellung des Natriums gelingt auf diese Weise leichter als die des Kaliums, da es nicht wie das letztere mit dem bei der Reaction auftretenden Kohlenoxyd eine explosive Verbindung bildet. Man erhitzt ein Gemisch von 30 Kgrm. reiner calcinirter Soda, 13 Kgrm. Steinkohle und 5 Kgrm. Kreide in eisernen Röhren von 1·2 Meter Länge, 0·14 Meter lichter Weite und 0·01 Meter Wandstärke, welche in Thonröhren eingeschoben sind. Die Anordnung entspricht der in Bd. V., pag. 410 gezeichneten Darstellung. Die bei Weissgluth sich bildenden Natriumdämpfe werden von dem entstandenen Kohlenoxdgas fortgerissen und verdichten sich in der Vorlage, aus welcher das Metall in ein eisernes, Steinöl enthaltendes Gefäss tropft. Das entweichende, noch immer Natriumdampf fortreissende Kohlenoxyd verbrennt mit gelber Flamme. Die Ausbeute an Natrium beträgt nur ein Drittel der theoretischen Menge, da ein Teil des Natriumcarbonats nicht reducirt wird und ein Theil des Metalles verbrennt.

In neuerer Zeit hat man sich vielfach bemüht, die industrielle Gewinnung von Natrium zu vereinfachen und zu verbessern. Das von CASTNER angegebene Verfahren ist bereits beim Kalium (Bd. V., pag. 410) beschrieben. THOMPSON und WHITE schmelzen nach dem D. Pat. 43235 (5) 2 Theile Natriumcarbonat mit 1½ Theilen Kohlentheer in eisernen Tiegeln zusammen. Die Schmelze

rend. 66, pag. 194. 266) RÜDORFF. Ber. 2, pag. 68; POGG. Ann. 112, pag. 327. 267) JACQUELAIN, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 205. 268) DEMONDÉSIR, Compt. rend. 104, pag. 1102, 1505. 269) H. ROSE, POGG. Ann. 34, pag. 158. 270) WINKLER, Mag. Pharm. 19, pag. 15. 271) POGGIALE, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 468. 272) WATTS u. RICHARDS, Techn. chem. Jahrb. 10, pag. 119. 273) DIBBITS, Journ. pr. Chem. (2) 10, pag. 417. 274) BALMAIN, Ber. 5, pag. 121. 275) HAGER, Pharm. Centralbl. 11, pag. 42. 276) KUHLMANN, Arch. Pharm. 225, pag. 72. 277) BERTHELOT u. ISLOWAY, Ann. chim. phys. (5) 29, pag. 231. 278) BERTHIER, Ann. chim. phys. 38, pag. 246. 279) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. 31, pag. 370. 280) H. ROSE, POGG. Ann. 93, pag. 606. 281) JOLIN, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 533. 282) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 29, pag. 492. 283) DEBRAY, Rep. Chim. pure 1, pag. 459. 284) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 180. 285) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1872, pag. 412. 286) H. ROSE, POGG. Ann. 9, pag. 28. 287) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 35; 16, pag. 190. 288) ZIMMERMANN, Ber. 7, pag. 290. 289) SALZER, Ann. 187, pag. 331; 194, pag. 29. 290) RAMMELSBERG, Journ. pr. Chem. 94, pag. 237. 291) H. SCHIFF, Ann. 110, pag. 70; 112, pag. 88; 113, pag. 197. 292) BERTHELOT u. LOUGININE, Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 23. 293) GRAHAM, Ann. chim. phys. (2) 58, pag. 88. 294) BOBLIQUE, Bull. soc. chim. 9, pag. 247. 295) CLARK, Edinb. Journ. of science 14, pag. 311. 296) PERSON, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 250. 297) H. KOPP, Ann. 93, pag. 129. 298) DEBRAY, Compt. rend. 66, pag. 195. 299) PFAUNDLER, Ber. 4, pag. 773. 300) HEIDENHAIN u. L. MEYER, Ann. Suppl. Bd. 2, pag. 157. 301) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 140. 302) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 102, pag. 441. 303) LIEBIG, Ann. 121, pag. 222. 304) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 278. 305) KRAUT, NAHNSEN u. CUNO, Ann. 182, pag. 165. 306) SCHRÖDER u. VIOLET, Ann. 140, pag. 229. 307) WALROTH, Sv. Vet. Akad. Förh. 1883, pag. 31; Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 318; Ber. 1883, pag. 3059. 308) SCHEFFER, Ann. 109, pag. 144. 309) H. ROSE, POGG. Ann. 77, pag. 290. 310) BAER, POGG. Ann. 75, pag. 152. 311) FLEITMANN u. HENNEBERG, Ann. 65, pag. 304. 312) OTTO, Journ. pr. Chem. 2, pag. 418. 313) DEBRAY, Journ. Pharm. (3) 46, pag. 119. 314) WEINHECK, Ann. 146, pag. 57. 315) STRUVE, Journ. pr. Chem. 79, pag. 350 316) POGGIALE, Journ. Pharm. (3) 44, pag. 273. 317) UELSMANN, Arch. Pharm. (2) 99, pag. 143 318) PAHL, Sv. Vet. Akad. Förh. 1873, No. 7. 319) H. ROSE, POGG. 76, pag. 18. 320) PERSOZ, Ann. Pharm. 65, pag. 387. 321) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3) 22, pag. 506. 322) MADDRELL, Ann. 61, pag. 63. 323) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 246. 324) JAMIESON, Ann. 59, pag. 350. 325) MÜLLER, Journ. pr. Chem. 95, pag. 52. 326) PASTEUR, Ann. 68, pag. 308. 327) SCHIFF, Ann. 112, pag. 88. 328) FRESENIUS, Journ. pr. Chem. 54, pag. 30. 329) BLOXAM, Journ. Chem. Soc. 12, pag. 177; 14, pag. 143. 330) TATE, Journ. Chem. Soc. 12, pag. 160. 331) WUNDER, Progr. Gewerbeschule zu Chemnitz, 1870. 332) BENEDIKT, Ber. 7, pag. 402. 333) DITSCHEINER, Ber. 7, pag. 402. 334) LUNGE, DINGL. polytechn. Journ. 181, pag. 370.

wird nach dem Erkalten zerkleinert, und die Masse kommt dann in flache Eisenblechkästen, die in schräg eingemauerte Gasretorten eingeschoben werden. Diese haben eine Oeffnung unter der Ausflusshülle des Eisenblechkastens. Sie werden durch eine seitlich angebrachte Feuerung auf helle Rothgluth erhitzt. Das reducirte Natrium fliesst dann durch die von den Feuergasen abgeschlossene Retortenöffnung in einen Sammelkasten, in welchem durch Verdampfen hochsiedender Kohlenwasserstoffe eine nicht oxydirende Atmosphäre unterhalten wird. Durch ein darüber angebrachtes, enges Rohr wird das Kohlenoxyd abgeleitet. Dasselbe wird angezündet; das Verlöschen der Flamme zeigt das Ende der Reaction an.



(Ch. 243.)

Bei dem von Netto (D. P. 45105) angegebenen Apparat wird das Alkali in dem Kessel *a* geschmolzen und gelangt durch den mit konischem Verschluss versehenen Trichter *c* in die eiserne Retorte *f*, welche mit dem Thonmantel *m* umkleidet ist und die Kohlen *g* enthält. Diese werden zum Glühen erhitzt; die Heizgase verlassen den Heizraum *e* durch die Kanäle *p*, *r* und *q* und erhitzen vor ihrem Abzug in die Esse im Raume *s* den Kessel *a*. Das in der Retorte gebildete Natriumcarbonat fliesst geschmolzen durch den Stutzen *h* bei geöffnetem Kegelverschluss *i* ab und bildet in dem schräg aufwärts gerichteten Stutzen einen hydraulischen Verschluss. Die Natriummetalldämpfe entweichen aus der Retorte in die Vorlage *k*, von wo das condensirte Natrium in den Oelbehälter *l* fliesst.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweisses Metall. Die frische Schnittfläche ist metallglänzend, überzieht sich aber an der Luft rasch mit einer dünnen Oxydhaut; dieselbe zeigt eine grüne Phosphorescenz, die an der Luft alsbald verschwindet, aber beim Erwärmen auf 60—70° wieder auftritt [Linnemann (6),

---

335) Gernez, Compt. rend. 78, pag. 78. 336) Poggiale, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 467. 337) Bolley, Ann. 68, pag. 122. 338) Tunnermann, Kastn. Arch. 20, pag. 8. 339) Laurent, Ann. 76, pag. 260. 340) How, Sillim. Amer. Journ. (2) 24, pag. 230. 341) Rammelsberg, Pogg. Ann. 97, pag. 301. 342) Kraut, Arch. Pharm. (2) 112, pag. 25. 343) How, Sillim. Amer. Journ. (2) 32, pag. 9. 344) Hofmann's Ber. Entwicklg. d. Chem. Ind. 1, pag. 329. 345) Scheerer, Ann. 116, pag. 129. 346) Mallard, Ann. chim. phys. (4) 28, pag. 86. 347) Petersen, Ber. 5, pag. 407. 348) Fritsche, Pogg. Ann. 43, pag. 145. 349) Hermann, Journ. pr. Chem. 12, pag. 294. 350) Ammon, Silicate d. Alkalien u. Erden, Köln 1862, pag. 12. 351) Ordway, Sillim. Amer. Journ. (2) 32, pag. 157; 33, pag. 34; 35, pag. 193. 352) Scheurer-Kestner, Compt. rend. 72, pag. 767. 353) Lielegg, Dingl. pol. Journ. 153, pag. 49. 354) Forchhammer, Pogg. Ann. 35, pag. 343. 355) Walker, Journ. Chem. Soc. 3, pag. 371. 356) v. Fuchs, Dingl. pol. Journ. 142, pag. 365 u. 427. 357) Liebig, Dingl. pol. Journ. 143, pag. 210. 358) Hofmann's Ber. über d. Entwicklg. d. chem. Industrie, Bd. 1, pag. 287. 259) N. Repert. Pharm. 24, pag. 240. 360) Gentele, Journ. pr. Chem. 81, pag. 413. 361) Fremy, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 365. 362) Karsten, Scher. Journ. 5, pag. 575. 363) Fremy, Journ. Pharm. (3) 3, pag. 32; Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 490. 364) Lunge, Handbuch der Soda-Industrie; Braunschweig 1879; 2 Bde.; Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikanten, Berlin 1883; Muspratt, Technische Chemie, 3. Aufl., 5. Band, Braunschweig 1878; Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1884; u. a. m. 365) Lunge, Chem. Ind. 1881, pag. 346. 366) Péligot, Traité de chimie analytique appliquée à l'agriculture, Paris 1883, pag. 301.

BAUMHAUER (7)]. Das Natrium krystallisirt in quadratischen Oktaëdern, deren Flächen das Licht röthlich reflectiren. Um es so zu erhalten, schmilzt man es in einer Leuchtgasatmosphäre, lässt es zum Theil fest werden und giesst das noch flüssige Metall ab [LONG (8)].

Auf — 20° abgekühlt, ist das Natrium ziemlich hart, bei 0° ist es sehr hämmerbar, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsweich; bei 50° wird es teigig und schmilzt nach BUNSEN (9) bei 95·6°. Bei Rothgluth verflüchtigt es sich; der Dampf ist in dünnen Schichten farblos, in dickeren eigenthümlich purpurfarben (RÖSCOE und SCHUSTER). Der Natriumdampf greift Platin, Silber und Eisen an; man hat daher unter Benutzung von Gefässen aus diesen Metallen die Dampfdichte nicht mit Sicherheit bestimmen können. Das Volumgewicht des Natriums ist 0·97223 bei 15° (GAY-LUSSAC und THENARD (2), 0·985 bei 0° bezogen auf Wasser von 3.9° [SCHRÖDER (10]), 0·9743 bei 10° [BAUMHAUER (11, 7)]. Nach RAMSAY ist das Vol.-Gew. in der Nähe des Siedepunktes nur 0·7414.

Der Ausdehnungscoëfficient ist 0·0000731, grösser als derjenige anderer Metalle mit Ausnahme des Kaliums (0·0000833). Im Moment des Schmelzens zeigt das Natrium eine beträchtliche Ausdehnung [HAGEN (12)]. Die Schmelzwärme beträgt nach JOANNIS (13) 0·73 Cal. Das Natrium ist ein guter Leiter der Wärme und der Elektricität. Seine Wärmeleitungsfähigkeit ist 365, wenn diejenige des Silbers gleich 1000 gesetzt wird (CALVERT und JOHNSON). Die Leitungsfähigkeit für Elektricität ist 37·4 bei 21·7°, bezogen auf diejenige des Silbers gleich 100. Die specifische Wärme des Natriums ist nach REGNAULT 0·2934 Cal. zwischen — 34° und 7°, die des flüssigen Metalls ist nach JOANNIS (13) 0·21 Cal.

Das Natrium zeigt geringere Affinität als das Kalium, wie aus den Bildungswärmen der Oxyde und der Halogenverbindungen beider Metalle hervorgeht. An völlig trockner Luft hält sich das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Um es an der Luft zu entzünden, ist eine höhere Temperatur erforderlich, als es beim Kalium der Fall ist. Es verbrennt dann mit glänzend gelbem Licht zu Natriumoxyd und -superoxyd. Das Wasser wird von Natrium lebhaft unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, indem sich eine Lösung von Natriumhydroxyd bildet. Die Reactionswärme genügt hierbei nicht, um den Wasserstoff an der Luft zu entzünden; wenn aber das Wasser durch Gummi oder dergl. verdickt ist, so dass das Metall sich nicht leicht bewegen kann und die Wärme in Folge dessen mehr zusammengehalten wird, so tritt Entzündung ein; ebenso wenn das Wasser über 60° warm ist. Auf reinem Wasser bewegt sich das Natrium lebhaft, indem sich das Metallkügelchen mit einer Oxydhaut bedeckt. Wenn die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, so besteht das glühende Kügelchen ganz aus Oxyd. Lässt man es noch in Berührung mit Wasser, so verliert es beim Abkühlen seinen sphäroidalen Zustand, und in Folge dessen bewirkt die plötzliche Wasserdampfentwickelung eine Explosion.

In stark abgekühltem Chlorgas bleibt das Natrium unverändert. Nach DAVY verbindet es sich mit demselben bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Flammenerscheinung. WANKLYN (16) giebt an, dass die Vereinigung von Chlor und Natrium erst beim Schmelzpunkt des letzteren eintritt. Unter Brom kann man das Natrium selbst bei hoher Temperatur unverändert aufbewahren; ebenso wenig leicht vereinigt es sich mit Jod [MERZ und WEITH (17)].

Mit Schwefel vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Lichtentwickelung (WINKELBLECH), mit Selen und Tellur bei erhöhter Temperatur.

Phosphor wirkt sehr heftig auf Natrium ein. Beim Glühen zersetzt das Natrium die Phosphate unter Bildung von Natriumphosphid.

Das Natrium zersetzt sehr viele Oxyde. Gegen Kohlenoxyd verhält es sich wie Kalium; die Reaction verlangt jedoch höhere Temperatur. Mit Wasserstoff vereinigt es sich bei einer Temperatur von 300—420°. Ebenso bildet es mit einer grossen Anzahl von Metallen Legirungen. Wird es in Ammoniakgas erhitzt. so färbt es sich blau, dann grün, indem es ein 142—163faches Volumen Ammoniak absorbirt, während sich 100 Volumen Wasserstoff entwickeln. In flüssigem, wasserfreiem Ammoniak löst es sich zu einer blauen Flüssigkeit, die beim Verdampfen der Lösung das Metall unverändert zurücklässt [Seeley (19)].

Die Natriumverbindungen färben die Flamme des Bunsenbrenners gelb. Auf diese Flammenfärbung hat Marggraf schon im Jahre 1759 aufmerksam gemacht und angegeben, dass dieselbe ein Unterscheidungsmerkmal der Kochsalzbasis von dem vegetabilischen Alkali, welches die Flamme violett färbt, bildet. Das Spectrum der gelben Flamme zeigt eine gelbe Doppellinie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* des Sonnenspectrums zusammenfällt. Diese Spectralreaction ist von einer unglaublichen Empfindlichkeit. Nach Bunsen und Kirchhoff lässt sich noch $\frac{1}{3000000}$ Milligr. Na auf diese Weise deutlich erkennen, und die Grenze der Empfindlichkeit wird zu $\frac{1}{14000000}$ Milligrm. angegeben [Cappel (20)]. Diese grosse Empfindlichkeit ist die Ursache, dass in jedem Flammenspectrum die Natrium-Linien wahrgenommen werden. Durch die Bewegung des Meerwassers werden fortwährend Tröpfchen desselben verstäubt und vom Winde fortgeführt. Das auf diese Weise in die Atmosphäre kommende Kochsalz (NaCl) lässt sich spektralanalytisch in glühender Luft erkennen, oder wenn irgend ein Gegenstand, z. B. ein Platindraht, der an der Luft gelegen hat, in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners gehalten wird. Das Linienspektrum der Natrium-Verbindungen ist das des Metalls, da die Natriumsalze in höherer Temperatur leicht dissociirbar sind. Ausser den *D*-Linien zeigen sich bei hoher Temperatur noch verschiedene andere, wie namentlich Liveing und Dewar (21) nachgewiesen haben. Die Wellenlängen der *D*-Linien sind nach Thalèn in Milliontel Millim.: 5895 und 5889. Lockyer hat durch andauerndes Erhitzen des Natriumdampfes verschieden gefärbte Schichten desselben erhalten, die verschiedene Spectra ergeben, in welchen die gelben Linien ganz fehlen können. Lockyer (22) schliesst hieraus auf die zusammengesetzte Natur des Natriums. Die Natriumlinien zeigen besonders leicht die Erscheinung der Umkehrung, d. h. wenn das Licht eines glühenden Körpers, welches für sich ein continuirliches Spectrum giebt, z. B. das des glühenden Kalks, oder einer elektrischen Lampe, vor dem Eintritt in den Spectralapparat durch die Natriumflamme geht, so erhält man ein Spectrum, welches an Stelle der gelben dunkle Linien zeigt. Diese Umkehrungen, welche bekanntlich für die Erkenntnis der chemischen Natur der Sonne von fundamentaler Bedeutung sind, zeigen sich oft bei Beobachtung der durch Natriumdampf gefärbten Flamme allein, indem die äusseren, kühleren Schichten das von innen kommende Licht absorbiren.

Das Absorptionsspektrum des Natriumdampfes wurde von Roscoe und Schuster (23) zuerst untersucht. Bei niedriger Temperatur erscheint zuerst eine Reihe von Banden im Blau, bald darauf treten solche im Roth und Gelb bis zu den *D*-Linien auf, welche sich ausbreiten und eine Reihe feiner Streifen im Orange verdecken. Bei Rothgluth tritt vollständige Absorption des Roth und Grün und theilweise des Blau ein und die *D*-Linien sind sehr breit. Liveing und Dewar

geben an: bei grosser Dichte ist das ganze Spektrum continuirlich absorbirt, dann erscheint ein blaues Band ($\lambda = 4500$), dann ein grünes ($\lambda = 5420$); dies wird getheilt durch eine Linie bei $\lambda = 5510$; dann erscheinen im Roth und Grün Linien, worauf cannelirte Banden zwischen Grün und Blau, dann im Roth auftreten; dann werden die Banden schwächer, es bleiben nur die Linien in Gelb und Grün, endlich nur die *D*-Linien.

Das Atomgewicht(24) des Natriums wurde von BERZELIUS zu 23·11, von PERRY (1839) zu 22·99, von PELOUZE (1845) zu 22·92, von DUMAS (1859) zu 22·96, von STAS (1860 und 1865) zu 22·995 bestimmt. Letztere Zahl ist als die wahrscheinlichste anzusehen.

Verbindungen des Natriums mit Metallen und Wasserstoff.

Das Natrium bildet mit vielen Metallen Legirungen, welche das Wasser zersetzen. Bei der Darstellung derselben muss die oxydirende Luft ausgeschlossen sein.

Natrium und Kalium. Beide Metalle geben Legirungen, die über 0° flüssig sind, wenn sie 10—30§ Kalium enthalten. Bei geringerem Kaliumgehalt sind dieselben fest und krystallinisch [GAY-LUSSAC und THENARD (2)]. R. WAGNER hat durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen beider Metalle unter Steinöl die Legirung KNa (16) dargestellt, welche bei 8° fest wird. Nach WANKLYN entsteht eine Kalium-Natrium-Legirung auch, wenn man Natrium in geschmolzenes essigsaures Kalium einträgt, wobei heftige Gasentwicklung stattfindet.

Aus thermochemischen Versuchen von JOANNIS (25) scheint hervorzugehen, dass die Legirung NaK^2 eine bestimmte chemische Verbindung ist, deren Bildungswärme 3·89 Cal. beträgt.

Natrium und Blei verbinden sich mit einander durch Zusammenschmelzen, oder wenn Bleioxyd durch überschüssiges Natriumbitartrat reducirt wird. Man erhält eine bläulich graue, hämmerbare Legirung.

Natrium und Antimon. Die Legirung entsteht durch Zusammenschmelzen, oder wenn ein Gemisch von Antimon und Natriumbitartrat sehr stark geglüht wird. Die entstandene Legirung ist spröde, bläulich grau und zersetzt das Wasser lebhaft.

Natriumhydrür, Na_2H. Die von GAY-LUSSAC und THENARD zuerst beobachtete Thatsache, dass Natrium, welches in Wasserstoffgas erhitzt wird, eine grosse Menge dieses Gases absorbirt, wurde von TROOST und HAUTEFEUILLE (26) genauer untersucht. Sie stellten fest, dass die Absorption von Wasserstoff durch geschmolzenes Natrium erst gegen 300° eintritt und von 421° ab aufhört, wenn das Wasserstoffgas nicht unter stärkerem Druck steht, als dem der Atmosphäre. Die Verbindung ist silberweiss, weich bei gewöhnlicher Temperatur, kurz vor Eintritt des Schmelzens aber spröde, pulverisirbar und krystallinisch, etwas leichter schmelzbar als Natrium. Der Körper ist weniger leicht veränderlich, als das Kaliumhydrür, und man hat sein Vol. Gew. bestimmen können; es beträgt 0·959. In Wasserstoff kann die Verbindung ohne Zersetzung geschmolzen und stark erhitzt werden. Sie zeigt eine regelmässige Dissociation zwischen 330—430°, wenn sie im Vacuum erhitzt wird. Das Natriumhydrür löst Spuren von Wasserstoff, bei 760 Millim. Druck nur sein 3—4 faches Volumen. Der von dem gelösten Gas befreite Körper gab bei der mit Hilfe einer SPRENGEL'schen Luftpumpe ausgeführten Zersetzung 237 Raumtheile Wasserstoff auf 1 Raumtheil Natrium; die Formel Na_2H verlangt 238 Volumina Wasserstoff.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Natriumsuboxyd, Na_4O (?), ist nach DAVY, GAY-LUSSAC und THENARD eine graue, spröde Masse, die leichter entzündlich als Natrium ist und Wasser zersetzt. Es entsteht durch Erwärmen von Natrium in einer beschränkten Menge Sauerstoff, die nicht genügt, um das Oxyd zu bilden.

Natriumoxyd, Natron, Na_2O. Es entsteht, analog dem Kaliumoxyd, dem es völlig gleicht, nach DAVY durch Glühen von Natrium mit der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd oder durch Einwirkung von 1 Mol. Natrium auf 1 Mol. Wasser, oder durch vorsichtiges Verbrennen von Natrium in sauerstoffreicher Luft. Es bildet eine graue Masse von 2·805 Vol. Gew. (KARSTEN), schmilzt bei Rothgluth und ist in hoher Temperatur etwas flüchtig. Nach BEKETOFF (27) findet die Reaction $NaHO + Na = Na_2O + H$ selbst bei Rothgluth nicht statt, da dieselbe endothermisch ist. Das Natriumoxyd vereinigt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung von 55—56 Cal. für 1 Mol. Na_2O. Da die Wärme, welche bei Verbindung des Natriumhydroxyds mit Wasser frei wird, nach BERTHELOT 19·5 Cal. (für 2 Mol. NaHO) beträgt, so entspricht der Verbindung Na_2O, H_2O die Bildungswärme 35·5 Cal., folglich für 1 Mol. NaHO: 17·7 Cal. Wird zu der letzteren Zahl die Oxydationswärme von einem Atom Wasserstoff (34·5 C,) addirt, so erhält man die Summe 52·2, welche grösser ist, als die Oxydationswärme eines Atomes Natriums. Es entwickelt nämlich nach THOMSEN die Verbindung (Na_2O, aq) die Wärme von 55·2 Cal. Folglich ist die Bildungswärme $(Na_2, O) = 155{\cdot}2 - 55 = 100{\cdot}2$ oder für ein Na-Atom 50·1 Cal. Hieraus ergiebt sich die endothermische Beschaffenheit der Reaction $NaHO + Na = Na_2O + H$. $= 50{\cdot}1 - (34{\cdot}5 + 17{\cdot}7) = -2{\cdot}1$. Die umgekehrte Reaction $Na_2O + H = NaHO + Na$, muss also exothermisch sein. Dieselbe ist nach BEKETOFF in der That leicht ausführbar. Natriumoxyd, welches in einer Wasserstoffatmosphäre schwach geglüht wurde, bedeckte sich mit Tröpfchen von metallischem Natrium. BEKETOFF stellte das Natriumoxyd dar, indem er in kupferne, auf helle Rothgluth erhitzte Cylinder allmählich geschmolzenes Natrium tröpfeln liess und ein Gemisch von 1 Vol. Sauerstoff und 4 Vol. Luft hinzuleitete.

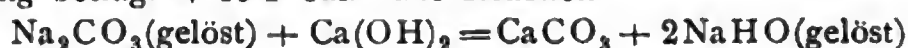
Natriumhydroxyd, Natriumhydrat, Aetznatron, NaHO. Es bildet sich bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium. Diese Reaction wird zur Darstellung reinen Aetznatrons benutzt. Man bringt zweckmässig in eine grosse Silberschale, die äusserlich durch kaltes Wasser abgekühlt wird, einen Tropfen Wasser und bedeckt denselben mit einem Stück Natrium von einigen Centim. Seitenlänge. Wenn die Einwirkung vorüber ist, trägt man weiter abwechselnd Wassertropfen und Natriumstückchen ein. Schliesslich wird die dickflüssige Masse bis zum feurigen Fluss erhitzt und in eine Stäbchenform ausgegossen.

Gewöhnlich stellt man das Aetznatron durch Wechselzersetzung von Natriumcarbonat mit Kalkhydrat dar. Wie beim Kaliumhydrat ist auch hier eine gewisse Verdünnung erforderlich. In concentrirten Laugen tritt die umgekehrte Reaction ein, d. h. Natriumhydrat entzieht dem Calciumcarbonat Kohlensäure. Die Reaction



$$CaCO_3 + 2NaHO = Na_2CO_3 + Ca(OH_2)$$

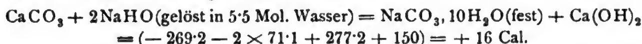
ist in der That, die Körper fest und wasserfrei vorausgesetzt, exothermisch, die Wärmetönung beträgt + 13·4 Cal. Die Reaction



$$Na_2CO_3(\text{gelöst}) + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaHO(\text{gelöst})$$

ist schwach endothermisch, sie giebt — 0·8 Cal. und tritt ein, wenn eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat mit Kalkwasser oder Kalkbrei gelinde er-

wärmt wird. Bei Gegenwart von wenig Wasser vereinigt sich Natriumcarbonat mit diesem zu $Na_2CO_3 + 10H_2O$, wobei 7·6 Cal. entwickelt werden. Ferner wird beim Lösen von Natriumhydroxyd in wenig Wasser weniger Wärme entwickelt, als beim Lösen in einem Ueberschuss von Wasser; NaHO entwickelt beim Lösen in 5·5 Mol. Wasser 3·3 Cal., beim Lösen in einem gewissen Ueberschuss von Wasser aber 9·8 Cal. Hieraus ergiebt sich



$$CaCO_3 + 2NaHO(\text{gelöst in 5·5 Mol. Wasser}) = NaCO_3, 10H_2O(\text{fest}) + Ca(OH)_2$$
$$= (-269·2 - 2 \times 71·1 + 277·2 + 150) = +16 \text{ Cal.}$$

Die Reaction ist also stark exothermisch. In weniger concentrirten Lösungen als solchen mit 5·5 Mol. Wasser sind beide Reactionen gleichzeitig möglich, so dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd und Natriumhydroxyd herstellen muss.

Zur Vollziehung der Reaction empfiehlt es sich, 3 Thle. Krystallsoda in 15 Thln. Wasser zu lösen und der siedenden Flüssigkeit allmählich 1 Thl. gelöschten Kalk, der in 3 Thle. Wasser verteilt ist, zuzusetzen. Man kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis alle Soda kaustificirt ist. Nach SCHEURER-KESTNER (28) ist es nicht möglich, durch einfaches Auswaschen dem gefällten kohlensauren Calcium alles Aetznatron zu entziehen. Das so durch Eindampfen erhaltene Natronhydrat enthält gewisse Verunreinigungen der Rohstoffe. Durch Lösen des Alkalis in Spiritus kann man dasselbe reinigen. DEACON (29) empfiehlt, die unreine Lauge einzudampfen, bis sich Krystalle $NaHO + 7H_2O$ ausscheiden, dann abzukühlen und die Krystalle abtropfen zu lassen.

Man kann auch Natriumsulfat kaustificiren durch Behandlung der Lösung derselben mit der berechneten Menge Barytwasser.

In den Sodafabriken wird Aetznatron aus den »rothen Laugen,« den Mutterlaugen der Sodakrystallisation hergestellt. S. weiter unten unter Natriumcarbonat.

Das Natriumhydroxyd bildet eine weisse, undurchsichtige, spröde Masse von dem Vol.-Gew. 2·13 (FILHOL). Es schmilzt bei dunkler Rothgluth zu einer klaren Flüssigkeit und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, aber schwieriger, als Kaliumhydroxyd. Aus der Luft zieht es rasch Wasser und Kohlensäure an. In Wasser sowie in Alkohol ist es leicht löslich. Beim Lösen in Wasser (135 Thln.) werden nach BERTHELOT (30) 9·85 Wärmeeinheiten entwickelt. In Bezug auf die Verdünnungswärme concentrirter Lösungen zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass bei $20H_2O$ ein Maximum erreicht wird, so zwar, dass $NaHO + 3H_2O$ mit $6H_2O$ 3·01 Cal., mit $17H_2O$ 3·28 Cal. (Max.) mit $22H_2O$ nur 3·26 Cal. giebt, dass ferner Lösungen, welche von vornherein 20 bis 25 H_2O enthalten, bei weiterer Verdünnung Wärmeabsorption zeigen [THOMSEN (31)].

Das spec. Gew. der wässrigen Lösungen des Natriumhydroxyds, der Natronlauge bei 15° zeigt folgende Tabelle (GERLACH und SCHIFF).

Procent-Gehalt	Vol.-Gew. für Na_2O	Vol.-Gew. für NaHO	Procent-Gehalt	Vol.-Gew. für Na_2O	Vol.-Gew. für NaHO
1	1·015	1·012	31	1·438	1·343
2	1·020	1·023	32	1·450	1·351
3	1·043	1·035	33	1·462	1·363
4	1·058	1·046	34	1·475	1·374
5	1·074	1·059	35	1·488	1·384
6	1·089	1·070	36	1·500	1·395
7	1·104	1·081	37	1·515	1·405

Procent-Gehalt	Vol.-Gew. für Na_2O	Vol.-Gew. für NaHO	Procent-Gehalt	Vol.-Gew. für Na_2O	Vol.-Gew. für NaHO
8	1·119	1·092	38	1·530	1·415
9	1·132	1·103	39	1·543	1·426
10	1·145	1·115	40	1·558	1·437
11	1·160	1·126	41	1·570	1·447
12	1·175	1·137	42	1·583	1·456
13	1·190	1·148	43	1·597	1·468
14	1·203	1·159	44	1·610	1·478
15	1·219	1·170	45	1·623	1·488
16	1·233	1·181	46	1·637	1·499
17	1·245	1·192	47	1·650	1·508
18	1·258	1·202	48	1·663	1·519
19	1·270	1·213	49	1·678	1·529
20	1·285	1·225	50	1·690	1·540
21	1·300	1·236	51	1·705	1·550
22	1·315	1·247	52	1·719	1·560
23	1·329	1·258	53	1·730	1·570
24	1·341	1·269	54	1·745	1·580
25	1·355	1·279	55	1·760	1·590
26	1·369	1·290	56	1·770	1·601
27	1·381	1·300	57	1·785	1·611
28	1·395	1.310	58	1·800	1·622
29	1·410	1·321	59	1·815	1·633
30	1·422	1·332	60	1·830	1·643

LUNGE hat folgende Tabelle für die Temperatur 15° berechnet.

Spec.-Gew.	BAUMÉ	TWADDELL	Procent-Na_2O	Procent-NaOH	1 Cbcm. enthält Kilogrm.	
					Na_2O	NaOH
1·007	1	1·4	0.47	0·61	4	6
1·014	2	2·8	0·93	1·20	9	12
1·022	3	4·4	1·55	2·00	16	21
1·029	4	5·8	2·10	2·71	22	28
1·036	5	7·2	2·60	3·35	27	35
1·045	6	9·0	3·10	4·00	32	42
1·052	7	10·4	3·60	4·64	38	49
1·060	8	12·0	4·10	5·29	43	56
1·067	9	13·4	4·55	5·87	49	63
1·075	10	15·0	5·08	6·55	55	70
1·083	11	16·6	5·67	7·31	61	79
1·091	12	18·2	6·20	8·00	68	87
1·100	13	20·0	6·73	8·68	74	95
1·108	14	21·6	7·30	9·42	81	104
1·116	15	23·2	7·80	10·06	87	112
1·125	16	25·0	8·50	10·97	96	123
1·134	17	26·8	9·18	11·84	104	134
1·142	18	28·4	9·80	12·64	112	144
1·152	19	30·4	10·50	13·55	121	156
1·162	20	32·4	11·14	14·37	129	167
1·171	21	34·5	11·73	15·13	137	177

Spec.-Gew.	Baumé	Twaddelv	Procent-Na_2O	Procent-NaOH	1 Cbcm. enthält Kilogrm.	
					Na_2O	NaOH
1·180	22	36·0	12·33	15·91	146	188
1·190	23	38·0	13·00	16·77	155	200
1·200	24	40·0	13·70	17·67	164	212
1·210	25	42·0	14·40	18·58	174	225
1·220	26	44·0	15·18	19·58	185	239
1·231	27	46·2	15·96	20·59	196	253
1·241	28	48·2	16·76	21·42	208	266
1·252	29	50·4	17·55	22·64	220	283
1·263	30	52·6	18·35	23·67	232	299
1·274	31	54·8	19·23	24·81	245	316
1·285	32	57·0	20·00	25·80	257	332
1·297	33	59·4	20·80	26·83	270	348
1·308	34	61·6	21·55	27·80	282	364
1·320	35	64·0	22·35	28·83	295	381
1·332	36	66·4	23·20	29·93	309	399
1·345	37	69·0	24·20	31·22	326	420
1·357	38	71·4	25·17	32·47	342	441
1·370	39	74·0	26·12	33·69	359	462
1·383	40	76·6	27·10	34·96	375	483
1·397	41	79·4	28·10	36·25	392	506
1·410	42	82·0	29·05	37·47	410	528
1·424	43	84·8	30·08	38·80	428	553
1·438	44	87·6	31·00	39·99	446	575
1·453	45	90·6	32·10	41·41	466	602
1·468	46	93·6	33·20	42·83	487	629
1·483	47	96·6	34·40	44·38	510	658
1·498	48	99·6	35·79	46·15	535	691
1·514	49	102·8	36·90	47·60	559	721
1·530	50	106·0	38·00	49·02	581	750

Eine Natronlauge, welche 36·86 % NaHO enthält, siedet bei 130°.

Die Bildungswärme des festen Natriumhydroxyds aus (Na_2, O, H_2O) beträgt 135·7 Cal. aus (Na, H, O) 102·3 C., des gelösten aus (Na, H, O, aq) 111·81 Cal.

Wenn Natriumhydroxyd längere Zeit an der Luft geschmolzen gehalten wird, so nimmt es Sauerstoff auf, indem sich etwas Natriumsuperoxyd bildet (Gay-Lussac, Thenard).

Beim Erhitzen von Natronlauge mit Schwefel entsteht eine rothbraune Flüssigkeit, welche Natriumpolysulfid und -Sulfit enthält. Auf trocknem Wege entstehen dieselben Körper und Sulfat. Aehnlich verhält sich Natronhydrat gegen Selen und Tellur.

Chlor bildet in verdünnter Natronlauge in der Kälte Natriumhypochlorit und -Chlorid, in der Wärme entsteht Natriumchlorat und -Chlorid. Aehnlich wirkt Brom. Wenn Jod in Natronlauge suspendirt wird, und man leitet Chlor in die Flüssigkeit, so entsteht Natriumjodat.

Wenn Natronlauge mit Phosphor erwärmt wird, so entwickelt sich neben Wasserstoff auch selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Das Aetznatron ist eine starke Basis, welche mit starken Säuren neutrale Salze

bildet und die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen abscheidet. Einige derselben lösen sich im Ueberschuss der Basis.

Die Verwendungen des Aetznatrons sind mannigfach. In sehr grossen Mengen gebraucht es die Industrie zur Fabrikation der harten Seifen. Ferner dient es u. a. zur Darstellung der Phenole und des Alizarins durch Schmelzen desselben mit der Sulfonsäure der betreffenden Kohlenwasserstoffe bezw. des Anthrachinons.

Das Natriumhydroxyd verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat, $2NaHO + 7H_2O$, welches grosse, farblose, durchsichtige Krystalle bildet. Dieselben schmelzen bei 6° zu einer Lösung von 1·40 Vol. Gew. Im luftleeren Raum geben sie allmählig bis zu 4 Mol. Wasser ab. An feuchter Luft nehmen sie etwas Wasser auf und ziehen auch Kohlensäure an. Das Hydrat scheidet sich aus concentrirten Natronlaugen aus, wenn sie auf 0° abgekühlt werden.

RÜDORFF (32) hat die Gefrierpunkte der kaustischen Natronlösungen bestimmt und gefunden, dass für je 1 Grm. des Hydrats $NaHO + 3H_2O$ auf 100° Grm. Wasser der Gefrierpunkt um 0·509° unter 0° sinkt. Indessen ist es zweifelhaft, ob dies Hydrat in Lösungen existirt; BERTHELOT nimmt auf Grund der Dampfspannungen und der thermochemischen Verhältnisse der Lösungen verschiedene Hydrate zwischen $NaHO + 3H_2O$ und $NaHO + 6H_2O$ in den Natronlaugen an.

CH. GÖTTIG (33) hat ein Hydrat $NaHO + 2H_2O$ aus einer alkoholischen Natronlösung bei 100° erhalten. Die feinen Krystalle verlieren 1 Mol. H_2O bei 120°, den Rest bei über 220°.

Natriumsuperoxyd, Natriumdioxyd, Na_2O_2. GAY-LUSSAC und THENARD erhielten diese Körper durch Erhitzen von Natrium oder von Natron in einer Silberschale an der Luft oder durch Glühen von Natriumnitrat. In reinem Zustande hat es VERNON HARCOURT (34) in analoger Weise wie das Kaliumsuperoxyd dargestellt (s. Bd. 5, pag. 416). GAY-LUSSAC und THENARD hielten die Verbindung für ein Trioxyd, die Formel Na_2O_2 ergiebt sich aber aus den Untersuchungen von HARCOURT. Das Natriumdioxyd ist ein rein weisser Körper, der beim Erhitzen gelb, und beim Erkalten wieder weiss wird. An der Luft zerfliesst es und wird dann allmälig zu festem Carbonat. In Wasser löst es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die Lösung wird beim Erhitzen unter Entweichen von Sauerstoff zersetzt; lässt man dieselbe aber in einem Gefäss über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich tafelförmige Krystalle des Hydrats $Na_2O_2 + 8H_2O$ aus. In trockner Luft verlieren diese $6H_2O$. Dasselbe Hydrat erhält man nach FAIRLIE (35), wenn man eine Lösung von Aetznatron und Wasserstoffsuperoxyd mit Alkohol versetzt; der Niederschlag kann in reiner Luft filtrirt und getrennt werden.

Das Natriumdioxyd ist ein starkes Oxydationsmittel. In einer Silberschale kann es anscheinend ohne Zersetzung geschmolzen werden; es hat sich indessen Silberoxyd gebildet und beim Behandeln mit Wasser geht Natron in Lösung. Silberoxyd zersetzt sich mit überschüssigem Natriumdioxyd sofort unter Sauerstoff-Entwickelung. Leitet man Schwefeldampf über Natriumdioxyd in einer Stickstoff-Athmosphäre, so entstehen schweflige Säure, Natriumsulfat und Polysulfid. Joddämpfe wirken so ein, dass unter Freiwerden von Sauerstoff, Natriumjodat und -Jodid entstehen:



$$3Na_2O_2 + 6J = NaJO_3 + 5NaJ + 3O.$$

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd in der Wärme entsteht Natriumcarbonat:



$$Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3.$$

Kohlensäure zersetzt in der Wärme das Bioxyd, indem Natriumcarbonat und Sauerstoff entstehen: $Na_2O_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + O$.

Stickoxydul vereinigt sich mit Natriumdioxyd bei dessen Schmelztemperatur, indem Natriumnitrit entsteht: $2Na_2O_2 + 4N_2O + 4NaNO_2 + 4N$. Stickoxyd wird bei Temperaturen über 150° vollständig absorbirt unter Bildung von Natriumnitrit.

Verbindungen mit den Halogenen.

Natriumsubchlorid, Na_2Cl, entsteht wie das Kaliumsubchlorid (Bd. 5, pag. 425), wenn man Natrium mit Chlornatrium im Wasserstoffstrome zusammenschmitzt. Es ist nach H. ROSE (36) eine graublaue Substanz, welche Wasser zersetzt, indem Chlornatrium, Aetznatron und Wasserstoff entstehen. Vielleicht rührt die blaue Farbe, die einige Steinsalzarten, z. B. die von Stassfurt, bisweilen zeigen, von einem Gehalt an Natriumsubchlorid her (?).

Natriumchlorid, Kochsalz, NaCl. Natrium entzündet sich in feuchtem Chlorgas und wird zu Natriumchlorid. In völlig trocknem Chlorgas muss es über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden. Auch unter flüssigem, trocknem Chlor bleibt das Metall blank (WANKLYN). Das Chlorid entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Natriumcarbonat oder Aetznatron.

Das Natriumchlorid kommt in ungeheuren Mengen in der Natur vor, theils als Steinsalz in mächtigen Lagern, theils in wässriger Lösung in Quellen, Salzsoolen und im Meerwasser.

Das Steinsalz kommt gewöhnlich in der Triasformation, besonders im Muschelkalk vor. Meistens ist es von Anhydrit, Gyps, Thon und Sandstein begleitet. Bedeutende Steinsalzlager sind zu Wieliczka und Bochnia in Galizien, Zlatina in Siebenbürgen, im Salzkammergut, bei Hallein und Berchtesgaden; sehr reich ist das Vorkommen in Württemberg, besonders das bei Schwäbisch-Hall und Friedrichshall; ferner in Stassfurt, Leopoldshall, Aschersleben, Erfurt, Sperenberg in Brandenburg, Lüneburg in Hannover. In Frankreich sind bedeutende Vorkommen bei Vic und Dieuze, in England in Cheshire bei Northwich und Winsford. In Spanien ist der Salzstock von Cardona in Catalonien berühmt, wo das Salz als Berg zu Tage tritt. Ausser in Europa finden sich auch in den übrigen Welttheilen bedeutende Steinsalzlager. Häufig ist das Steinsalz, wie bei Ischl, Hallstadt, Hallein, Berchtesgaden u. a. innig mit Thon und Mergel gemengt und bildet dann »Salzthon« oder das sogenannte »Haselgebirge«. Den Steinsalzlagern verdanken die Soolquellen und Salzseen ihre Entstehung. Unter letzteren sind die Salzseen der russischen Steppen, wie der Eltonsee, der sich im Sommer mit einer weissen Salzkruste bedeckt, das Todte Meer, der Salt lake in Utah, Nordamerika, von Bedeutung. Das Meerwasser enthält durchschnittlich 2·5 % Chlornatrium. Man schätzt die Gesammtmenge des im Meere gelösten Kochsalzes auf 190 Billionen Tonnen, gleich einer Kugel von 27 Meilen Durchmesser.

Die Gewinnung des Steinsalzes ist meistens eine rein bergmännische, indem man Schächte und Stollen in das Lager treibt und das Salz durch Sprengarbeit gewinnt. Die Lager sind meistens von einer Thonschicht umgeben, welche das Eindringen von Wasser in das Bergwerk verhindert. Bisweilen ist das Steinsalz so rein, dass es nur gemahlen zu werden braucht, um zur Benutzung fertig zu sein. Wenn das Steinsalz unrein ist, so wird es in Lösung gebracht, aus der durch Eindampfen das Salz (Siedesalz) gewonnen wird. Anstatt das Salz erst zu fördern und dann zu lösen, verfährt man zweckmässiger so, dass man Bohrlöcher in die Lager treibt und in diese Wasser oder schwache Soole leitet, worauf die Lösung nach der Sättigung mit Salz emporgepumpt und versotten wird.

Die natürlichen Salzquellen sind häufig so schwach, dass das Eindampfen derselben einen unverhältnissmässigen Aufwand von Brennmaterial erfordern würde. Wenn die Soole geringer als 16löthig ist, d. h. weniger als 16 % Kochsalz enthält, so wird sie der Gradirung unterworfen. Dies Verfahren besteht darin, die Soole in grosser Oberfläche der Luft auszusetzen und

dadurch eine starke Verdunstung des Wassers herbeizuführen. Dies geschieht entweder so, dass man sie aus einem hochgelegenen Behälter mehrere terassenförmig aufgestellte flache Behälter durchströmen lässt (Tafelgradirung), oder an geneigten Flächen (Dachgradirung), oder an Seilen oder Leinwandstreifen (Coulissengradirung), oder an einer Dornenwand (Dorn- oder Tröpfelgradirung) langsam herabfliessen lässt. Letztere Art ist die gebräuchlichste. Die Gradirwerke bestehen aus starken Balkengerüsten (in Schönebeck von 2 Km. Länge), welche beiderseitig mit Bündeln von Schwarzdorn ausgelegt sind. Diese sind nach aussen zu etwas geneigt, so dass die aus einer auf dem Balkenwerk ruhenden Rinne herabsickernde Soole stets nach aussen fliessen muss. Die Basis der Wand ist etwas breiter als die Höhe, damit die Soole nicht frei durch die Luft fallen kann, sondern von Dorn zu Dorn rieselt. Das Gradirwerk steht über einem wasserdichten Behälter aus Bohlen, der die herabfliessende Soole aufnimmt. Auf der Höhe der Wand befindet sich in der ganzen Länge derselben ein Kasten, in den die zu gradirende Soole gepumpt wird. Aus diesem lässt man durch Oeffnen der Tropfhähne die Soole in Rinnen fliessen, in denen sich Einschnitte befinden. Aus siesen gelangt die Soole auf die Dornen. Je nach der Windrichtung öffnet man die Hähne auf der einen oder auf der andern Seite, so dass die Flüssigkeit immer vom Winde getroffen wird. Man lässt die Soole meistens 3—4 mal fallen, wodurch eine Concentration von 25 § Chlornatrium erzielt werden kann. Je weiter die Concentration getrieben wird, um so stärker ist allerdings auch der durch Verstäuben der Flüssigkeit herbeigeführte Verlust. Die Gradirung bewirkt nicht allein die Concentration der Soole, sondern auch deren Reinigung, insofern an den Dornen sich diejenigen Salze ausscheiden, welche schwerer löslich sind als Kochsalz. Dieser Dornstein besteht wesentlich aus Gips, Magnesium und Calciumcarbonat und etwas Natriumsulfat.

Die Gradirung kommt mehr und mehr ausser Anwendung, da es zweckmässiger ist, die Salzlager, denen die natürliche Soole ihren Salzgehalt verdankt, durch Bohrlöcher zugänglich zu machen und schwache Soole oder Wasser in den Salzstock zu leiten, so dass auf diese Weise eine direct siedewürdige Soole erhalten wird. Zur Bezeichnung des Gehalts der Soole an Kochsalz haben die Salinisten verschiedene Ausdrücke. »Löthigkeit« bedeutet den Procentgehalt; »Pfündigkeit« die Menge Salz, in Pfunden ausgedrückt, welche in einem Cubikfuss Soole enthalten ist; »Grädigkeit« bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, in welcher ein Gewichtstheil Kochsalz aufgelöst ist.

Die 16- bis 26 löthige Soole wird nun bis zur Ausscheidung des Salzes gekocht. Dies geschieht in Siedepfannen aus zusammengenieteten Eisenblechplatten, welche eine Länge von 10 m und eine Tiefe von 0·6 m haben. Unter der Pfanne befinden sich gewöhnlich zwei Feuerungen, von welchen aus die Feuerluft in strahlenförmig oder zickzackförmig angeordneten gemauerten Canälen circulirt. Die Pfanne ist mit einem hölzernen Brodenfang bedeckt, der in eine Esse ausmündet. Am unteren Theil hat derselbe Klappen, die auf dem Borde der Pfanne aufliegen, und durch deren Oeffnen der Inhalt der Pfanne zugänglich wird.

In dem Maasse als das Wasser verdampft, wird frische Soole in die Pfanne gebracht. In der ersten Periode des Versiedens scheiden sich Verunreinigungen ab, besonders ein Doppelsalz von Calciumsulfat und Natriumsulfat. Dieselben werden theils als Schaum abgehoben, theils als schlammiger Bodensatz herausgezogen, theils brennen sie als Pfannenstein an. Wenn sich auf der Oberfläche der Soole Kochsalzkrystalle zeigen, so beginnt die Periode des Soggens. Die bei fortdauerndem Verdampfen sich sammelnden, würfelfömigen Kochsalzkrystalle lagern sich so an einander, das sie kleine Trichter bilden, die zu Boden sinken. Dieselben werden ausgekrückt. Je höher die Temperatur beim Soggen ist, um so feinkörniger ist das Salz; bei 80 bis 90° wird feinkörniges, bei 68 bis 70° grobkörniges Salz erhalten. Die grössten Krystallconglomerate bildet das Sonntagssalz, so genannt, weil des Sonntags bei ruhendem Betriebe die Krystalle lange an der Oberfläche schwimmen und sich daher sehr vergrössern können. Aus dem ausgekrückten Salz lässt man zunächst auf schrägen Flächen die Mutterlauge abtropfen. Dann wird das Salz in besonderen Trockenpfannen oder Trockenstuben, welche durch die Abwärme der Pfannenfeuerung geheizt werden, getrocknet und event. noch gemahlen.

Das abfallende, zusammengekehrte Salz, das sogen. Kehrsalz, wird als Gewerbesalz und Viehsalz benutzt. Die Siedeabfälle bestehen aus dem Schaum, dem Schlamm, dem Pfannenstein, dem Kehrsalz und der Mutterlauge; sie betragen je nach der Natur der Soole 6 bis 12 §.

Die Mutterlaugen sind ähnlich zusammengesetzt wie die Laugen des Abraumsalzes (vergl. Bd. V, pag. 425 f.), werden indessen selten zur Gewinnung von Kalisalzen und Glaubersalz benutzt, sondern, besonders wenn sie brom- und jodhaltig sind, als Bäder gebraucht.

Das Siedeverfahren wird meistens in der beschriebenen Weise ausgeführt, wenn auch einige neue Pfannen mit mechanischem Betrieb in den letzten Jahren bekannt geworden sind. Wir erwähnen darunter die von SCHRÖCKER in Artern und von BEHNE in Harburg (D. Pat. 5647 u. 6046).

In wärmeren Klimaten wird sehr viel Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen. Dieses enthält bei einem Vol.-Gew. von 1·02—1·03 im Cbm. etwa 28—31 Kgrm. Chlornatrium und 5—6 Kgrm. Chlorkalium, Chlormagnesium und Magnesiumsulfat. Seesalz wird besonders an den Küsten des atlantischen, mittelländischen und adriatischen Meeres bis zum 28. Grad n. Br. gewonnen, namentlich in Frankreich an dem Küstenstrich zwischen den Mündungen der Loire und Garonne, ferner in Spanien und besonders in Portugal, ebenso in Oesterreich und endlich in Sardinien und Sicilien.

Man lässt in diesen Gegenden das Meerwasser freiwillig unter dem Einfluss der Sonnenwärme verdunsten. Dies geschieht in den sogen. Meersalinen oder Salzgärten, *Marais salants*. An niedrigen, den Winden ausgesetzten Uferstellen werden weite und flache Behälter hergerichtet, die man in den Boden gräbt und mit Thon auskleidet, eventuell auch in den Fels einhaut. Diese Behälter sind durch Canäle mit einander verbunden und durch Dämme in Unterabtheilungen getheilt. In der Zeit von Mai bis Juli wird zur Flutzeit das Seewasser durch Schleusen oder bei hoher Lage mittelst Pumpwerks zunächst in ein grosses Klärbassin gelassen. Nachdem sich hier suspendirte Verunreinigungen abgesetzt haben, fliesst das Wasser von hier aus auf langem Wege durch die immer flacher und kleiner werdenden Behälter. Zunächst scheiden sich Kalk, Gips und Eisenoxydhydrat aus, alsdann, wenn das Wasser eine Dichtigkeit von 20° erreicht hat, Kochsalz, welches herausgekrückt wird. Nach dem Ablaufen der Mutterlauge wird es zu grösseren Haufen vereinigt, die zum Schutz gegen Regen eine Decke aus Seegras oder Stroh erhalten. Bei längerem Stehen der Haufen ziehen sich die zerfliesslichen Salze, Chlormagnesium und Chlornatrium, in den Boden, während das Kochsalz ziemlich rein zurückbleibt. Bei einer Concentration des Wassers von 32° B. hört man mit der Gewinnung von Salz auf, weil dies sonst durch andere Salze, namentlich Magnesiumsulfat, zu sehr verunreinigt werden würde. Zum Theil wird das Salz durch Behandlung mit einer Kochsalzlösung oder durch Auflösen, Fällen der Magnesiumsalze mit Kalk, Filtriren und Verdampfen völlig gereinigt.

Die Meerwassermutterlauge enthält wesentlich Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorkalium und schwefelsaures Magnesium. Sie wird, namentlich an der Küste der Provence (bei Alais) nach einem von BALARD angegebenen Verfahren auf Glaubersalz und Chlorkalium verarbeitet. Man lässt die Laugen durch freiwillige Verdunstung bis auf eine Dichtigkeit von 35° sich concentriren, wobei sich im Sommer ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Kochsalz, das sogen. *sel mixte*, im Winter dagegen Natriumsulfat abscheidet, da bei niedriger Temperatur eine Umsetzung zwischen Magnesiumsulfat und Chlornatrium stattfindet, so dass Glaubersalz, welches weniger leicht löslich ist als Magnesiumchlorid, auskrystallisirt. Das *Sel mixte* wird in Lösung gebracht und mit Hilfe von Eismaschinen auf eine Temperatur von —3 bis —4° gebracht, wodurch die erwähnte Umsetzung erzielt wird. Die Mutterlauge von der Krystallisation des *Sel mixte* bezw. des Glaubersalzes wird mit einer siedenden Lösung von Chlormagnesium versetzt, worauf sich noch weitere *Sel mixte* ausscheidet, das wie vorhin verarbeitet wird. Beim Erkalten der Lauge krystallisirt dann Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$ aus, der, wie bei der Verarbeitung der Stassfurter Salze beschrieben wurde (vergl. Bd. V, pag. 424), mit Wasser in sich abscheidendes Chlorkalium und gelöst bleibendes Chlormagnesium zersetzt wird. Die Lösung des letzteren wird heiss der oben erwähnten Mutterlauge zugesetzt. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Carnallits kann man Brom gewinnen.

Da wo die Sonnenwärme zur Verdunstung des Meerwassers nicht ausreicht, wird dies auch wohl durch künstliche Wärme versotten. Dies geschieht z. B. an den Küsten von Northumberland und Schottland und in der sogen. Laveries an der Küste der Normandie. Am Meeresufer werden Sandhügel derart gebildet, dass sie zur Zeit der Flut vom Meere überschwemmt

werden. Nach dem Rücktritt des Wassers bis zur nächsten Flut wittert Salz an den Sandhaufen aus. Der salzreiche Sand wird im Sommer täglich 2—3 mal gesammelt und mit Meerwasser ausgelaugt. Durch Versieden wird die Lauge zur Trockne gebracht; aus dem Rückstand werden die zerfliesslichen Salze dadurch entfernt, dass man denselben der Einwirkung von Wasserdämpfen aussetzt. Das zurückbleibende mehr oder weniger reine Salz *(sel ignifère)* kann durch Lösen und Versieden völlig gereinigt werden.

Auch durch Kälteeinwirkung gewinnt man Kochsalz aus Meerwasser. Dies geschieht an den nordrussischen und sibirischen Küsten. Beim Gefrieren bleibt das Salz in der Mutterlauge, die man von dem Eise trennt und in Pfannen versiedet.

Aus den salzhaltigen Landseen kann man das in der warmen Jahreszeit auskrystallisirende Kochsalz leicht gewinnen. Der Eltonsee im Gouvernement Astrachan liefert jährlich 1 Million Centner Salz.

Eigenschaften. Das Kochsalz krystallisirt im regulären System, meistens in Würfeln, seltener in Oktaëdern. Die Härte des Steinsalzes ist 2, seine Dichtigkeit 2·195 bei 4° [Ch. Ste. Claire-Deville (37)], die des Kochsalzes 2·16 bei 0° [Quincke (38)], 2·157 bei 3·9° (H. Schröder), 2·204 (Ch. Deville), 2·162 bei 16° (Stolba). Das Volumgewicht des geschmolzenen Kochsalzes beträgt nach Quincke nach raschem Erkalten 2·125, nach langsamen Erkalten 2·150 (Stas), beim Schmp. 1·612.

Das Kochsalz ist stark diatherman. Beim Erhitzen decrepitirt es, wenn das in den Interstitien der Krystalle befindliche Wasser plötzlich verdampft. Es schmilzt bei 776° (772°) [Carnelley (42)], wobei nach Stas bereits Verflüchtigung beginnt. Braun (43) giebt als Schmelzpunkt 960° an. Bei Weissgluth verdampft es erheblich. Es ist nach Stas nur sehr wenig hygroskopisch, es nimmt an feuchter Luft nur 0·5 % seines Gewichtes an Wasser auf; geschmolzenes Kochsalz zeigt nach Karsten (39) an feuchter Luft gar keine Gewichtszunahme. Es hat einen deutlich salzigen Geschmack.

Die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser ist bei verschiedenen Temperaturen nicht erheblich verschieden. Von Poggiale (40) werden folgende Zahlen angegeben. 100 Theile Wasser lösen bei

Temperatur	NaCl	Temperatur	NaCl	Temperatur	NaCl
— 15°	32·73	9°	35·74	60°	37·25
— 10	33·49	14	35·87	70	37 88
— 5	34·22	25	36·13	80	38·22
0	35·52	40	36·64	90	38·87
5	35·63	50	36·98	100	39·61
				109·7	40·35

Das Vol.-Gew. der Kochsalzlösungen ist nach Gerlach bei 15°:

Vol.-Gew.	Proc. NaCl	Vol.-Gew.	Proc. NaCl	Vol.-Gew.	Proc. NaCl
1·00725	1	1·07335	10	1·14315	19
1·01450	2	1·08097	11	1·15107	20
6·02174	3	1·08859	12	1·15931	21
1·02899	4	1·09622	13	1·16755	22
1·03624	5	1·10384	14	1·17580	23
1·04366	6	1·11146	15	1·18404	24
1·05108	7	1·11938	16	1·19228	25
1·05851	8	1·12730	17	1·20098	26
1·06593	9	1·13523	18	1·20433	26·395

Kochsalz bildet leicht übersättigte wässrige Lösungen. COPPET hat beobachtet, dass, wenn eine warm gesättigte Lösung innerhalb einer Kältemischung in Gegenwart eines Ueberschusses von festem Kochsalz beständig mit einem Thermometer gerührt wird, bei 0° eine Abscheidung eintritt, worauf die Lösung dann bei einer Temperatur von einigen Grad unterhalb des normalen Gefrierpunktes (— 21·5°) plötzlich eine compakte Krystallmasse bildet, die wahrscheinlich aus Krystallen des Hydrats $NaCl + 2H_2O$ besteht. Eine gesättigte Lösung zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, an trockne Luft giebt sie Wasser aus und wird übersättigt. Nach BERTHELOT (45) absorbirt Kochsalz bei der Lösung von 1 Mol. NaCl in 7½ Mol. Wasser ungefähr 0·09 Cal. bei + 86°, dagegen 0·8 Cal. bei 15°.

Ein Gemisch von 36 Thln. Kochsalz und 100 Thln. Kochsalz bewirkt nach RÜDORFF (46) eine Temperaturerniedrigung von 2·5°. Beim Gefrieren von Kochsalzlösungen enthält das Eis um so mehr Kochsalz, als die Lösung concentrirter war. Der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung ist — 21·3°; diese Temperatur wird durch Mischen von 33 Thln. Kochsalz mit 100 Thln. Schnee von — 1° erreicht (RÜDORFF). KARSTEN (39) giebt folgende Tabelle der Gefrierpunkte von Kochsalzlösungen:

Proc. NaCl	Gefrierpunkt	Proc. NaCl	Gefrierpunkt
2	— 1·32°	12	— 8·88°
4	— 3·024°	16	—11·69°
6	— 4·52°	20	—14·44°
8	— 5·99°	22	—15·78°
10	— 7·44°	24	—17·11°
		26	—18·42°

Eine bei 107·9° gesättigte Kochsalzlösung, welche 29·5 $\%$ oder in 100 Thln. Wasser 41·84 Thle. Kochsalz gelöst enthält, siedet nach KARSTEN bei 108·99°. MARGUERITTE hat festgestellt, dass beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Kochsalzläsung fast alles Kochsalz bis auf einige Tausendstel ausgefällt wird, während Chlorkalium unter gleichen Umständen durchaus nicht so leicht gefällt wird. Auch concentrirte Natronlauge (mindestens 1 Mol. NaHO auf $4H_2O$) fällt gesättigte Kochsalzlösung (BERTHELOT).

Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure bewirken ebenfalls eine Fällung in gesättigten Salzlösungen (KARSTEN). Nach CAILLETET ist Kochsalz unlöslich in flüssiger Kohlensäure.

Kochsalz ist unlöslich in absolutem Alkohol, in wässsrigem Alkohol löslich im Verhältniss zu dem Wassergehalt und zu der Temperatur.

Nach GIRARDIN (47) lösen 100 Thle. Weingeist von 53° oder 0·9282 Vol.-Gew.

bei	4°	10°	13°	23°	32°	44°	51°	60°
Thle. NaCl	10·9	11·1	11·43	11·9	12·3	13·1	13·8	14·1

Nach WAGNER lösen 100 Thle. 75grädigen Weingeists

bei	14°	15·2°	38°	71·5°
Thle. NaCl	0.661	0·700	0·736	1·033

100 Thle. 95grädigen Weingeists

bei	15°	77·25°
Thle. NaCl	0·174	0·171

Gewässertes Chlornatrium, $NaCl + 2H_2O$. Die Bildung eines krystallisirten Hydrats des Chlornatriums wurde zuerst in 1793 von LOWITZ (48) beobachtet. Dasselbe bildet durchsichtige sechsseitige Tafeln des monoklinen Systems, isomorph mit dem gewässerten Natriumbromid und -jodid (MITSCHERLICH).

Die Krystalle verflüssigen sich bei 0° nach DE COPPET, bei — 38° nach MITSCHERLICH (49). Bei einer Temperatur unterhalb — 10° verwittern sie und zerfallen an trockner Luft in ein aus Würfeln von wasserfreiem Chlornatrium bestehendes Pulver [FUCHS (50)]. Nach DE COPPET findet die Zersetzung in wasserfreie Würfel und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur sogleich statt, wenn sie mit einem Stückchen gewöhnlichem Kochsalz berührt werden.

Das Chlornatrium wird durch Erhitzen mit metallischem Kalium zersetzt, indem sich Chlorkalium bildet und Natrium frei wird (DAVY).

Wird Kochsalz mit Schwefel geschmolzen, so entsteht Natriumsulfid und Schwefelchlorür. Diese Angabe von A. VOGEL wird von KARSTEN bestritten. Wenn man Schwefelwasserstoff und Wasserdampf über schmelzendes Kochsalz leitet, so entsteht Natriumsulfid [KINGZETT (51)].

Schwefelsäure zersetzt das Chlornatrium unter Bildung von Chlorwasserstoff und Natriumbisulfat und weiter Natriumsulfat. Dieselbe Reaction findet (bei etwa 400°) statt, wenn man die Schwefelsäure durch ihre Bestandtheile, Schwefligsäure, Wasserdampf und Sauerstoff (Luft) ersetzt. Hierauf beruht das Verfahren der Natriumsulfatdarstellung von HARGREAVES und ROBINSON.

Beim Glühen eines Gemenges von Chlornatrium und Eisensulfat bildet sich Natriumsulfat unter Entwicklung von Chlor [BARRESWIL (52)].

Ein Gemisch von Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff (Luft) wirkt bei Rothgluth auf Chlornatrium so ein, dass Natriumsulfat entsteht und Chlor frei wird (DEACON).

Wenn Chlornatrium mit Kieselsäure in Gegenwart von Wasserdampf geglüht wird, so tritt allmählich Zersetzung ein, es bildet sich Natriumsilicat und Chlorwasserstoff, bei Ausschluss von Wasser Chlor (GAY-LUSSAC und THENARD). Wie Kieselsäure verhält sich Thonerde und Thonerdesilicat. Auch Borsäure und Borax wirken ähnlich [DELALANDE und PRUDHOMME (53)]. In trockner Luft tritt nur sehr langsam Chlorentwicklung ein; lebhafter ist dieselbe, wenn über das Gemisch von Chlornatrium und Kieselsäure ein Gemisch von Sauerstoff und Chlorwasserstoff geleitet wird, wobei das Chlorid continuirlich regenerirt wird. Beim Erhitzen von Kochsalz und Thon im Wasserdampf tritt nach GORGEU (54) Chlorwasserstoff-Entwicklung bei dunkler Rothgluth ein.

Ammoniumbicarbonat, auch Magnesiumcarbonat, bewirkt in concentrirten Lösungen von Kochsalz eine Fällung von Natriumbicarbonat. Hierauf beruht das SOLVAY'sche Ammoniaksodaverfahren.

Bleioxyd setzt sich mit Kochsalzlösung um in Bleichlorid bezw. Bleioxychlorid und Natriumhydroxyd. Diese von SCHEELE zuerst angegebene Reaction ist wiederholt zur Darstellung von Aetznatron und Soda benutzt worden.

Von der Flüchtigkeit des Kochsalzes und seiner Umsetzungsfähigkeit mit Thonerdesilicat macht man Gebrauch, um Töpferwaaren zu glasiren, indem man in den Töpferofen Kochsalz bringt, dessen Dämpfe an der Oberfläche der Waaren Natriumsilicat und weiter ein glasiges Doppelsalz des letzteren mit Thonerdesilicat bilden.

Doppelsalze:

Natrium-Aluminiumchlorid, $Al_2Cl_6 \cdot 2NaCl$, lässt sich durch Zusammenschmelzen beider Componenten darstellen, oder indem man Aluminiumchlorid dampfförmig in geschmolzenes Kochsalz leitet; ferner indem man einen Strom Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Thonerde, Kohle und Kochsalz leitet, wobei das Doppelchlorid sublimirt. Nach letzterem Verfahren wird die Verbin-

dung im Grossen dargestellt, um als Rohmaterial für die Aluminiumgewinnung zu dienen. In reinem Zustande ist das Doppelchlorid farblos und krystallinisch; es schmilzt bei 185° und verflüchtigt sich unzersetzt bei Rothglut. Es ist hygroskopisch, aber, besonders wenn es geschmolzen war, nicht in dem Maasse wie das Aluminiumchlorid, weshalb man es statt dieses zur Aluminiumdarstellung verwendet.

Natrium-Chromichlorid, $Cr_2Cl_6 \cdot 2NaCl$. Wenn gepulvertes Natriumbichromat mit Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird, so hinterbleibt eine dunkelgelbe Masse, die bei stärkerem Erhitzen violett wird und sich verhält wie das entsprechende Kaliumsalz (BERZELIUS). Wird dieselbe mit Alkohol behandelt, so bleibt ein rosenothes Pulver von der Zusammensetzung $6NaCl \cdot Cr_2Cl_6$. Ein grünes Doppelchlorid entsteht durch Zusammenschmelzen des violetten Chromchlorids mit Kochsalz. Es ist mit grüner Farbe in Wasser löslich [STE. CLAIRE-DEVILLE (182)].

Ein Natrium-Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot NaCl + H_2O$, beschreibt POGGIALE.

Natrium-Cadmiumchlorid, $CdCl_2 \cdot NaCl + 3H_2O$. Durch Verdampfen des Lösungsgemisches beider Componenten erfolgen kleine Krystalle (VON RAUER), die bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren und bei 160° löslich sind.

Natrium-Bleichlorid wurde von BECQUEREL auf galvanischem Wege erhalten.

Natrium-Bleitetrachlorid. Wenn Bleichlorid in gesättigter Chlornatriumlösung mit Chlor behandelt wird, so entsteht eine gelbe Lösung, die bei Luftabschluss unverändert bleibt, an der Luft aber Chlor entwickelt und Bleichlorid ausscheidet. Alkalien fällen aus der Lösung Bleisuperoxyd, Alkalicarbonat sowie -phosphat braune Niederschläge, die an der Luft zu Bleisuperoxyd werden. Die Lösung wirkt stark oxydirend, löst Kupfer, Eisen, Zink, Goldblättchen, fein vertheiltes Platin, indem sich stets Bleichlorid ausscheidet. Nach SOBRERO und SELMI (180) entspricht die Zusammensetzung des gelösten Doppelchlorids ungefähr der Formel $PbCl_4 \cdot 9NaCl$.

Natriumchloraurat, Natriumaurichlorid, $NaAuCl_4 + 2H_2O$, entsteht durch Auflösen von Chlornatrium in Goldchloridlösung. Beim Concentriren der Lösung scheiden sich orangegelbe Tafeln und Prismen aus, welche beim Erwärmen schmelzen und dann Wasser und Chlor verlieren [BORNSDORFF; JOHNSTON (183)].

Natriumbromid, NaBr, wird durch Neutralisiren einer Natron- oder Sodalösung mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. HENRY (55) empfiehlt eine Sodalösung mit Eisenbromür zu kochen, bis der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat. Die Lösung giebt beim Eindampfen Krystalle von Natriumbromid. Man kann auch Bromcalcium mit Natriumcarbonat oder -sulfat zersetzen.

Wenn man Brom tropfenweise mit Natronlauge zusammenbringt, bis leichte Färbung eintritt, so bildet sich ein Gemisch von Natriumbromid und -bromat. Durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes wird das Bromat in Bromid umgewandelt. Man löst in Wasser, sättigt etwa vorhandenes Alkali mit Bromwasserstoffsäure und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Nach LÖWIG kann man das gelöste Bromat auch durch Schwefelwasserstoff reduciren. Man verjagt überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Aufkochen der Lösung, filtrirt von ausgeschiedenem Schwefel und verdampft zur Krystallisation.

STAS zersetzt das Natriumbromat durch starkes Glühen in einer Porcellanschale (Platin wird angegriffen). Die wässrige Lösung des Rückstandes wird mit etwas Bromammonium versetzt und verdampft. Durch Glühen des Rückstandes wird das Ammoniaksalz beseitigt. Schliesslich

schmilzt man das Natriumbromid im Platintiegel. Etwa vorhandene Kieselsäure bildet ein Aggregat, das man mittelst eines Platindrahts entfernen kann.

Das Natriumbromid, welches etwa bei 30° beim Erkalten seiner Lösung auskrystallisirt, ist wasserfrei und bildet Würfel. Das bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirende Salz ist ein monokline Prismen bildendes Hydrat, $NaBr + 2H_2O$.

Das Vol.-Gew. des würfelförmigen Salzes ist 3·079 [KREMERS (56)], 3·198 [FAVRE und VALSON (57), 2·952 [A. SCHIFF (58)], 3·079 bei 0° und 2·448 beim Schmelzpunkt.

Das Natriumbromid ist in Wasser löslicher als das Chlorid. Es bildet beim Verdampfen unterhalb 50° leicht übersättigte Lösungen, da unterhalb dieser Temperatur die Unterschiede in der Löslichkeit des wasserfreien Salzes und des Hydrates merklich werden [DE COPPET (44)]. Nach KREMERS (56) lösen 100 Thle. Wasser

bei 0°	77·5 Thle. NaBr	bei 60°	111·1 Thle. NaBr
„ 20°	88·4 „ „	„ 80°	112·5 „ „
„ 40°	104·2 „ „	„ 100°	114·9 „ „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 121°. Das Volumgewicht von Natriumbromidlösungen beträgt nach KREMERS und GERLACH (41) bei 15°:

Proc. NaBr	Vol.-Gew.	Proc. NaBr	Vol.-Gew.
5	1·040	30	1·281
10	1·080	35	1·344
15	1·125	40	1·410
20	1·174	45	1·483
25	1·226	50	1·565

6 Thle. Bromnatrium lösen sich in 100 Thln. Alkohol von 90°.

Trocknes Bromnatrium absorbirt nach BERTHELOT (59) das 6- bis 7fache seines Volumens an Bromwasserstoff. Die entstandene Verbindung wird durch Quecksilber unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, eine Erscheinung, die weder von Bromnatrium noch Bromwasserstoff hervorgebracht wird.

Das Hydrat, $NaBr + 2H_2O$, scheidet sich aus warmgesättigten Lösungen nach der Abkühlung bis unter 50° in monoklinen Prismen aus. Wie oben bemerkt, kann man bis gegen 30° Würfel des wasserfreien Salzes erhalten. Wenn die Mutterlauge von dieser Krystallisation dann mit einem Krystall des Hydrats in Berührung gebracht wird, so fällt eine reichliche Krystallisation des Salzes, $NaBr + 2H_2O$, aus. Das Hydrat schmilzt bei 50° und hinterlässt einen Rückstand von wasserfreiem Salz.

COPPET (44) hat die Löslichkeiten des wasserfreien Natriumbromids und des Hydrats in 100 Theilen Wasser folgendermaassen bestimmt.

Temp.	$NaBr + 2H_2O$	NaBr	Temp.	NaBr
21·3°	71·0	—	55·1	116·8
6·5	76·6	—	60·3	117·0
0	78·8—79·7	—	64·5	117·3
+ 4·0	82·3	—	74·5	118·4
12·7	86·1	—	86·0	118·8
23·1	92·6	—	90·5	119·7
29·8	97·0	—	100·3	120·6
35·2	101·9	—	110·6	122·7
40·5	106·6	—	114·3	124·0
44·1	—	115·6		
44·9	110·8	—		
49·8	115·8	—		
51·5	—	116·2		

Natrium-Bleibromid, $PbBr_2 \cdot 2NaBr$, scheidet sich beim Verdunsten der gemischten concentrirten und filtrirten Lösungen von Bleinitrat und überschüssigem Bromnatrium in Octaëdern aus (LÖWIG).

Natrium-Cadmiumbromid, $CdBr_2 \cdot 5NaBr + 5H_2O$, bildet, aus dem Lösungsgemisch der Einzelsalze krystallisirt, glänzende hexagonale Tafeln [CROFT (179)].

Natriumbromaurat, $NaAuBr_4$, orangerothe Prismen, die durch Auflösen von Bromnatrium in Goldbromid gewonnen werden.

Natriumjodid, NaJ. Jod vereinigt sich direkt mit Natrium [MERZ und WEITH (60)]. Man kann die Lösung des Jodids durch Zersetzung einer Lösung von Barium- oder Calciumjodid mit Natriumcarbonat oder -sulfat darstellen. Ferner stellt man es ebenso wie das Kaliumjodid dar. STEPHANI (61) empfiehlt, eine Natronlauge in zwei gleiche Theile zu theilen, die eine Hälfte mit Jod zu versetzen, bis Färbung eintritt, dann die gleiche Menge Jod hinzuzufügen und endlich die mit schwefliger Säure gesättigte zweite Hälfte Natronlauge zuzusetzen.

Durch Verdampfung der Lösung krystallisirt das wasserfreie Salz bei 40 bis 50° in Würfeln [MITSCHERLICH (62)]. Dieselben schmelzen schwieriger als Kaliumjodid. Das Natriumjodid verflüchtigt sich weniger leicht als Kaliumjodid, leichter als Kochsalz. Das Vol.-Gew. beträgt 3·45 [FILHOL (63)]; 3·654 nach FAVRE und VALSON (57).

Das Jodid ist in Wasser löslicher als das Bromid. KREMERS (64) giebt für 100 Thle. Wasser folgende Zahlen:

bei 0°	158·7 Thle.	bei 80°	303 Thle.
„ 20	178·6 „	„ 100	312·5 „
„ 40	208·4 „	„ 120	322·5 „
„ 60	256.4 „	„ 140	333·3 „

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist 141·1°. Das Volumgewicht der Lösungen ist nach KREMERS und GERLACH:

Proc. NaBr	Vol.-Gew.	Proc. NaJ	Vol.-Gew.
5	1·040	35	1·360
10	1·082	40	1·432
12	1·128	45	1·510
20	1·179	50	1·600
25	1·234	55	1·70
30	1·294	60	1·81

Auch in Weingeist ist das Salz leicht löslich. Beim Erhitzen mit Kohle wird das Natriumjodid grossentheils zersetzt, indem kohlensaures Natrium entsteht und Jod entwickelt wird. Auch an der Luft wird das Jodid in geringem Maasse zersetzt, indem es sich rosa färbt unter Bildung von Carbonat und etwas Polyjodid.

Das Hydrat, $NaJ + 2H_2O$, welches bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodnatriumlösungen auskrystallisirt, bildet grosse durchsichtige monokline Prismen vom Vol.-Gew. 2·448. Die Krystalle schmelzen bei 65° und werden wasserfrei. An trockner Luft verwittern sie, während sie an feuchter Luft zerfliesslich sind. Sie sind an der Luft beständiger als das wasserfreie Salz

COPPET (44) giebt folgende Löslichkeitszahlen des Hydrats und des wasserfreien Salzes an: 100 Thle. Wasser lösen bei

— 17·25°	149·3	$NaJ + 2H_2O$	64·7°	294·5	NaJ
— 5	155·2	„	71·3	294·4	„
0	158·7—159·7	„	74·1	295·3	„
+ 4·95	163·7	„	81·6	296·8	„
12·5	169·3	„	86·5	298·3	„
14	173·0	„	92·4	300·2	„
20	178·6	„	97·1	300·3	„
25·9	185·7	„	101·7	302·5	„
36·6	200·6	„	110·7	306·2	„
40	208·3	„	124·7	317·5	„
45·15	216·1	„	132·5	317·3	„
50·3	228·4	„	138·0	319·2	„
55·5	242·4	„			
60	256·4	„			
64·55	275·4	„			

Natrium-Bleijodid, $PbJ_2 \cdot NaJ$, wurde von Becquerel auf galvanischem Wege in seideglänzenden Nadeln erhalten. Nach Poggiale (181) versetzt man die heisse Lösung von Bleijodid mit überschüssigem Jodnatrium und lässt die Flüssigkeit in der Wärme verdunsten. Gelbe, glänzende Blätter.

Natrium-Cadmiumjodid, $Cd \cdot J_2 \cdot 2NaJ + 6H_2O$, bildet farblose Prismen, welche nach Eder sich in 0·63 Thln. von 15° lösen.

Natriumfluorid, NaFl.

Man erhält dasselbe durch Sättigen von Sodalösung mit Fluorwasserstoffsäure oder, nach Berzelius (68), indem man ein breiiges Gemisch von Kieselfluornatrium, Natriumcarbonat und Wasser zum Sieden erhitzt. Unter Entwickelung von Kohlensäure wird die Masse fest. Nach dem Erkalten wird sie pulverisirt und noch einmal mit Wasser ausgekocht, bis die Kohlensäure-Entwickelung vorüber ist. Die filtrirte Lösung wird langsam eingedampft, bis sich würfelförmige Krystalle ausscheiden. Glasgefässe werden während des Eindampfens angegriffen. Wenn die Flüssigkeit bei einer gewissen Concentration opalisirend wird, so ist lösliche Kieselsäure vorhanden. Man dampft dann bis zur Trokne ein und glüht den Rückstand gelinde, um die Kieselsäure unlöslich zu machen.

Man kann Fluornatrium auch durch Zersetzen von Kryolith mittelst siedender concentrirter Aetznatronlauge erhalten. Man decantirt die alkalische Natriumaluminatlösung und presst den Rückstand von Fluornatriumkrystallen aus und löst diese in heissem Wasser. Durch Zusatz von etwas Natriumsilicat wurden Spuren von Thonerde gefällt, und das überschüssige Silicat wird durch Kohlensäure zersetzt. Man dampft dann die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein [Schuch (65)].

Nach Jean (66) schmilzt man ein Gemisch von Fluorcalcium (Flussspath), kohlensaurem Kalk und Natriumsulfat in Gegenwart eines Ueberschusses von Kohle zusammen. Siedendes Wasser zieht aus der Schmelze wesentlich Fluornatrium aus.

Nach Weldon wird aus einer gesättigten Kochsalzlösung durch Flusssäure oder Fluorwasserstoffgas Fluornatrium gefällt.

Das Natriumfluorid krystallisirt in durchsichtigen oder opalisirenden Ostaëdern und Würfeln. Es decrepitirt bei Einwirkung von Wärme und schmilzt bei einer Temperatur, welche über der des schmelzenden Glases liegt. Es löst sich in Wasser mit schwacher Wärmeabsorption; nach Guntz (67) beträgt die Lösungswärme 0·6 Cal. Die Löslichkeit ist in der Wärme nicht grösser als in der Kälte. Nach Berzelius lösen 100 Thle. Wasser 4·78 Thle. bei 16°. Wenn indessen die wässrige Lösung eingedampft wird, bis sich eine Krystallkruste bildet, so enthält die Lösung 1 Thl. Salz in 23 Thln. Wasser. Das Salz löst sich sehr langsam,

es muss deshalb vorher zu einem feinen Pulver zerkleinert werden. Alkohol löst nur Spuren davon auf [Berzelius (68), Fremy (69)].

Beim Glühen des Fluornatriums im Wasserdampfstrome zersetzt es sich theilweiss. Mit Kieselsäure lässt es sich zusammenschmelzen, indem sein Schmelzpunkt dabei herabsinkt; eine chemische Verbindung tritt aber nicht ein.

Fluorwasserstoff-Fluornatrium, $NaFl \cdot HFl$, entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Fluorids mit Fluorwasserstoff sättigt und die Lösung langsam verdunsten lässt (Berzelius). Nach Borodin erhält man es auch, wenn man die Lösung des neutralen Fluorids mit Essigsäure oder einer alkoholischen Lösung von Benzoësäure erwärmt.

Das Salz bildet kleine farblose Rhomboëder von stark saurer Reaction. Es ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Beim Erhitzen werden die Krystalle undurchsichtig und verlieren einen Theil Fluorwasserstoff.

Natrium-Magnesiumfluorid, $MgFl_2 \cdot 2NaFl$. Wenn man Magnesiumchlorid mit überschüssigem Natriumfluorid schmilzt oder Magnesium auf kieselfluorwasserstoffsaures Natrium einwirken lässt, so entsteht dies Doppelsalz in würfelförmigen Krystallen. Man kann es auch durch Einwirkung von Magnesia auf eine siedende Lösung von Fluornatrium darstellen [Tissier (172)].

Natrium-Berylliumfluorid, $BeF_2 \cdot 2NaF$, bildet, durch Krystallisation erhalten, kleine, harte, glänzende Prismen, die in der Wärme zu einer glasigen Masse schmelzen. Marignac beschreibt noch eine dimorphe Form. Ein zweites Doppelfluorid, $BeF_2 \cdot NaF$, krystallisirt nicht.

Natrium-Aluminiumfluorid, $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$. Dies Doppelfluorid kommt in einem mächtigen Lager an der Westküste Grönlands bei Ivitût an der Arksukbucht vor. Es wurde von Andrada am Ende des vorigen Jahrhunderts entdeckt und von ihm, da es wie Eis aussieht, Kryolith genannt. Seit 1855 wird es in Europa industriell verarbeitet. Der Kryolith kommt in durchscheinenden, weissen glasglänzenden Massen vor; bisweilen finden sich triklinische, wie Würfel aussehende Krystalle. Seine Härte ist 2·5, sein Vol.-Gew. 2·96. Das Mineral schmilzt in der Glühhitze, beim Ueberleiten von Wasserdampf geht dabei Fluorwasserstoff und Fluornatrium fort, so dass schliesslich Thonerde zurückbleibt. Durch den elektrischen Strom wird Aluminium aus dem schmelzenden Kryolith reducirt, besonders leicht, wenn das Mineral mit Kochsalz gemischt ist, Deville (173).

Leicht wird der Kryolith durch metallisches Natrium zersetzt. H. Rose (174) hat darauf ein Verfahren zur Aluminium-Darstellung begründet. Nach Wöhler mischt man Kryolithpulver mit dem gleichen Gewicht eines aus 7 Thln. Kochsalz und 9 Thln. Chlorkalium bestehenden Schmelzmittels und schichtet die Masse mit Natrium (20$\%$ des Gemisches) in einen Thontiegel, in welchem dieselbe geschmolzen wird. Allein die Ausbeute an Aluminium ist gering und das Metall ist Eisen- und Phosphorhaltig. Das Verfahren ist deshalb aufgegeben. Auch durch Magnesium wird Aluminium aus schmelzendem Kryolith in Freiheit gesetzt.

Wenn man gepulverten Kryolith mit Kalkmilch bis auf den Siedepunkt erhitzt, so tritt Zersetzung in unlösliches Fluorcalcium und gelöst bleibendes Natriumaluminat ein (H. Rose):



$$Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl + 6CaO = 6CaFl_2 + Al_2O_3 \cdot 3Na_2O.$$

Nach Tissier (176) hängt der Verlauf der Reaction wesentlich von der angewandten Mengen Kalk ab. Mit der theoretischen Menge erhält man Natriumaluminiat, Calciumaluminat, Fluornatrium und Natronhydrat; mit sehr grossem

Ueberschuss wird alle Thonerde gefällt, und in Lösung ist nur Natronhydrat. Das im Niederschlag enthaltene Calciumaluminat kann man durch Erwärmen mit Sodalösung in Natriumaluminat und unlösliches Calciumcarbonat umsetzen.

Die Natriumaluminatlösung kann man direkt zur Seifenfabrikation verwenden. Infolge der Gegenwart von Thonerde (Aluminiumstearat) kann so erzeugte Seife ungemein viel Wasser aufnehmen. Gewöhnlich wird die Lösung durch Kohlensäure zersetzt, wobei Thonerdehydrat ausfällt und Soda in Lösung bleibt (vergl. unten: Soda). Der sehr dichte Thonerdeniederschlag enthält noch ein Doppelsalz, Aluminium Natriumcarbonat.

Wenn man die Natriumaluminatlösung mit überschüssigem fein gepulvertem Kryolith erwärmt, so entstehen Thonerde und Fluornatrium:



$$Al_2O_3 \cdot 3Na_2O + Al_2F_6 6NaF = 2Al_2O_3 + 12NaF.$$

Dieselben Zersetzungsprodukte, wie mit Kalkmilch, erhält man, wenn man Kryolith mit Calciumcarbonat glüht und die Masse dann mit Wasser auslaugt. R. Wagner hat vorgeschlagen, den Kryolith, statt mit Kalk, mit Baryt zu zersetzen. Das dabei entstehende Fluorbarium kann man mit Natriumsulfat umsetzen und aus der Lösung des Natriumfluorids mittelst Kalk oder Baryts Aetznatron gewinnen.

Der Kryolith wird durch Schwefelsäure zersetzt, indem unter Entwickelung von Fluorwasserstoff Aluminiumsulfat und Natriumsulfat entstehen. Durch Eindampfen der Lösung kann man letzteres krystallisirt gewinnen und dann in Soda umwandeln. Die in Kopenhagen versuchte industrielle Ausführung des Verfahrens hat wegen der gefährlichen Fluorwasserstoffentwickelung aufgegeben werden müssen.

Fein gepulverter Kryolith wird auch von siedender Natronlauge zersetzt. Wenn die Lauge über 30° B. zeigt, so scheidet sich Fluornatrium aus und Natriumaluminat geht in Lösung [Schuch (177)]. Wenn die Lauge aber sehr verdünnt ist, so bleiben beide Salze in Lösung, und behandelt man diese mit Kohlensäure, so fällt Kryolith aus. Man kann auf diese Weise aus dem natürlichen Kryolith das reine Aluminium-Natriumfluorid gewinnen.

Man kann dasselbe auch darstellen durch Zusatz von Thonerdehydrat zu einer Lösung von Fluorwasserstoft-Fluornatrium, bis die saure Reaktion verschwunden ist (Berzelius). Wenn man statt des sauren Salzes Flurnatrium nimmt, so befindet sich die Hälfte Natrium als Aluminat in Lösung.

Nach Ste. Claire-Deville entsteht Kryolith auch durch Behandlung eines Gemisches von Thonerdehydrat und Natriumcarbonat mit Fluorwasserstoffsäure, oder durch Zusatz von Kochsalz zu einer Lösung von Thonerde in Flusssäure.

Natrium-Eisenfluorid, $Fe_2Fl_6 \cdot 4NaFl + H_2O$, entsteht, wenn man die Lösungen von Fluornatrium und Eisenchlorid vermischt. Es bildet sich ein Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid wieder auflöst. Wenn man dieser Lösung Alkohol zusetzt, so fallen gelbe Flocken von obiger Zusammensetzung aus. In der wässrigen Lösung dieses Salzes kann das Eisen durch Kaliumsulfocyanat nicht nachgewiesen werden.

Natriumfluorid-Borfluorid, $NaFl \cdot BoFl_3$, entsteht durch Einwirkung von Borfluorwasserstoff auf Natriumfluorid. Durchsichtige rechtwinklige Prismen, die leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind. Es schmilzt unterhalb Rothglut.

Natriumfluorborat. Das Salz $6NaFl \cdot H_2Bo_2O_4$ wurde von Berzelius in Form kleiner monokliner Krystalle erhalten durch Lösen äquivalenter Mengen

Fluornatrium und Borsäure in siedendem Wasser und langsames Verdunsten der Lösung. Nach BASAROW (10) giebt die Lösung mit Silbersalzen einen weissen, bald grau werdenden Niederschlag.

Das Salz $6NaFl \cdot Na_2Bo_2O_6 + 8H_2O$ krystallisirt aus einer heissen wässrigen Lösung von 1 Mol. Natriumborat und 6 Mol. Natriumfluorid in kleinen rechtwinkligen Prismen, die bei 40° ihr Krystallwasser verlieren. Bis zum Schmelzen erhitzt und rasch abgekühlt, bildet es eine durchsichtige Masse. Erfolgt die Abkühlung aber langsam, so krystallisiren Natriumfluorid und Natriumborat gesondert. Letztere Krystalle kann man durch Behandeln der Masse mit kaltem Wasser entfernen. Nach BASAROW ist das Salz ein Gemisch, welches mit Silbersalzen, wie das Natriumborat, einen voluminösen weissen Niederschlag giebt, der rasch zu grauem Silberoxyd wird.

Ein drittes Fluorborat entspricht der Formel $12NaFl \cdot Na_2Bo_2O_7 + 10H_2O$. Es krystallisirt bei langsamer Verdunstung einer Lösung von 1 Mol. Borax und 12 Mol. Fluornatrium.

Natriumfluorsilicat, Kieselfluornatrium, $4NaFl \cdot SiFl_4$ oder Na_2SiFl_6, entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz durch Fällen einer concentrirten Chlornatriumlösung mit Kieselfluorwasserstoff. Die Krystalle sind etwas grösser als die des Kaliumsalzes und brechen das Licht nicht so wie diese. In feuchtem Zustande erscheint es gallertartig, trocken bildet es ein feines Krystallpulver. Sein Vol.-Gew. ist 2·7547 bei 17·5° [STOLBA (71)]. Es ist löslicher als das Kaliumsalz und in heissem Wasser mehr als in kaltem. Nach STOLBA löst es sich in 153·3 Thln. Wasser von 17·5° und in 40·66 Thln. siedendem Wasser; man erhält leicht übersättigte Lösungen. In Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bei Rothglut und giebt dann leichter Fluorsilicium aus, als das Kaliumsalz (BERZELIUS), besonders bei Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak (ROTHE).

Natrium-Kaliumfluorsilicat bildet nach MARIGNAC (72), kleine wenig lösliche monokline Prismen, die von reinem Wasser zersetzt werden. Da es immer mit Krystallen des einen oder andern Componenten gemischt ist, so ist das Salz nicht analysirt worden.

Natriumfluorphosphat. Ein Salz $2Na_3PO_4 \cdot NaFl + 19H_2O$, wird nach BAUMGARTEN (73), durch Erhitzen von 36 Grm. Natriumphosphat und 2·1 Grm. Natriumfluorid in 200 Cbcm. einer 4·5 proc. Natronlauge gebildet. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in quadratischen Octaëdern, welche unschmelzbar sind und beim Erwärmen in der Mutterlauge auf 60° trübe werden. Das Salz krystallisirt bisweilen aus den Mutterlaugen von der Sodafabrikation und ist alsdann in Folge eines geringen Gehalts an dem Doppelsulfid von Natrium und Eisen roth gefärbt. Oft enthalten diese Krystalle noch Arsensäure und Vanadinsäure.

Ein Hydrat $2Na_3PO_4 \cdot NaFl + 22H_2O$ bildet nach BAUMGARTEN dem vorigen ähnliche, aber in ihrem Krystallwasser schmelzende Krystalle. Es entsteht beim Kochen von Natronlauge mit 25 Thln. Fluornatrium und 15 Thln. Natriumphosphat.

Ein drittes Hydrat, $Na_3PO_4 \cdot NaFl + 24H_2O$, entsteht in ähnlicher Weise wie die vorigen, ferner durch Schmelzen von 5 Thln. Flussspath, 5 Thln. Natriumpyrophosphat und 2 Thln. Soda und Ausziehen der Schmelze mit siedendem Wasser, nach BRIEGLEB (74), auch, wenn man ein Gemisch von Kryolith und Natriumphosphat mit Natronlauge digerirt. Das Salz bildet glänzende durchsichtige Octaëder, Würfel und Rhombendodekaëder, welche in Wasser ziemlich löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, entwickeln viel Wasserdampf und decrepitiren schliesslich.

Natriumfluorid-Natriumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot NaFl$, wurde von MARIGNAC (72), in Mutterlaugen von der Bereitung des Fluornatriums mittelst einer schwefelsäurehaltigen Flusssäure aufgefunden. Glänzende hexagonale Blättchen, die beim Erhitzen decrepitiren.

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

Natriummonosulfid, Na_2S. Beim Glühen eines Gemisches von 105 Thln. Natriumsulfat mit 20 Thln. Kohle entsteht eine fleischfarbene Masse, die noch Kohle eingeschlossen enthält. Mit Wasser erhält man damit eine Lösung, aus welcher das Sulfid mit 9 Mol. Wasser krystallisirt. Letzteres wird durch vorsichtiges Erhitzen bei Luftabschluss ausgetrieben. PRIWOZNIK (75), empfieht, die Lösung mit metallischem Kupfer zu erhitzen, um die Polysulfide zu zerstören, und das Hydrat im Wasserstoff zu trocknen und zu entwässern. GIBBS (76) reinigt die Krystalle durch Umlösen aus Alkohol.

Man kann das Natriumsulfat auch durch Wasserstoff reduciren (BERZELIUS).

Wenn man Schwefelwasserstoff über festes Aetznatron leitet, so bildet sich fleischfarbenes Sulfid unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung, dass kein Krystallwasser zurückbleibt [KIRCHER (77)].

Das durch gelindes Glühen des Hydrats $Na_2S + 9H_2O$ im Wasserstoffstrome erhaltene Sulfid bildet eine weisse, in Wasser sehr lösliche Masse. Dasselbe absorbirt grosse Mengen Ammoniak und bildet damit eine orangegelbe Verbindung, die das Ammoniak zum Theil leicht abgiebt, beim Erhitzen aber auch Schwefelammonium entwickelt [WEYL (78)].

Ein Hydrat, $Na_2S + 5H_2O$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Natronlauge von 1·37 Vol.-Gew. Die sich ausscheidenden Nadeln verwandeln sich rasch in das Hydrat $Na_2S + 9H_2O$. Aus den Mutterlaugen des letzteren scheiden sich allmählich Nadeln des fünffach gewässerten Sulfids ab, welche bei Luftabschluss aufbewahrt werden können. Dieselben verwittern und lösen sich leicht in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung [FINGER (79)]. Nach BÖTTGER (86) erhält man das fünffach gewässerte Sulfid durch Sättigen der Hälfte einer alkoholischen Natronlösung und Zusatz der andern Hälfte zu dieser Lösung als weissen, krystallinischen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren lange Prismen bildet. Das Salz verliert bei 100° 3 Mol., bei 180° alles Krystallwasser. LEMOINE (Compt. rend. 98, pag. 45) hat das Sulfid $Na_2S + 5H_2O$ durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf eiskalte Natronlauge (1 : 6) in quadratischen Krystallen erhalten.

Das Hydrat $Na_2S + 9H_2O$ wird, wie oben angegeben, erhalten oder auf die Weise, dass man die Hälfte einer Aetznatronlauge mit Schwefelwasserstoff sättigt, den Ueberschuss desselben durch Erwärmen der Lösung in einer mit Wasserstoff gefüllten Retorte verjagt, und dann der Lösung des Natriumsulfhydrats die andere Hälfte Natronlauge zusetzt. $NaHS + NaHO = Na_2S + H_2O$. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das Hydrat in grossen farblosen oder etwas röthlichen quadratischen Prismen aus [RAMMELSBERG (80)]. Das Vol.-Gew. ist nach FILHOL (81) 2·471. Das Sulfid reagirt stark alkalisch und löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Beim Erhitzen geben die Krystalle ihr Wasser ab. Sie werden durch Kohlensäure zersetzt.

Ein Hydrat, $Na_2S + 10H_2O$, entsteht nach DAMOISEAU (Chem. Centrbl. 1885, pag. 36), wenn man von einer Natronlauge von 45° B. 0·45 Thle. nimmt, diese mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und in diese Lösung einen raschen

Strom Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei die Lösung sich erwärmt. Nach der Sättigung mischt man die übrigen 0·55 Thle. Natronlange zu; beim Abkühlen krystallisirt dann fast die berechnete Menge des Monosulfids aus.

Die Lösung des Monosulfids verändert sich in einer Sauerstoffatmosphäre rasch, indem sich Natriumhydroxyd und Natriumthiosulfat bilden.



$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O = 2NaHO + Na_2S_2O_3.$$

An der Luft bildet sich statt des Hydroxyds Natriumcarbonat. Bei Behandlung der Lösung mit Kohlensäure entsteht Natriumcarbonat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Man hat oft versucht, diese Reaction zur technischen Darstellung von Soda zu verwerthen; allein im Grossen ist die Bereitung von Natriumsulfid wegen seiner ätzenden, das Ofenmaterial zerstörenden Eigenschaften kaum auszuführen.

Die Lösung des Monosulfids wird durch Aetzkalk unter keinen Umständen zersetzt [KOLB (82)]. Kohlensaures Ammoniak bewirkt die Bildung von Soda und Ammoniumsulfhydrat. Auf Zusatz von Natrumbicarbonat entwickelt sich Schwefelwasserstoff [STROMEYER (83)]. Thonerdehydrat löst sich in der Sulfidlösung unter Bildung von Natriumaluminat und Schwefelwasserstoff (WAGNER). Kupferoxydul entzieht dem Sulfid den Schwefel und bewirkt die Bildung von Natronhydrat. Mit Kupferoxyd entsteht ausserdem Thiosulfat. Aehnlich wirkt Eisenhydroxyd (OTTO).

Natriumsufhydrat, NaHS, wurde von SABATIER durch Verdampfen der concentrirten Lösung, die durch Behandlung der Krystalle $Na_2S + 9H_2O$ mit Schwefelwasserstoff erfolgt, in einem Gasstrome von Schwefelwasserstoff dargestellt Ein gewässertes Sulfhydrat $NaHS + 2H_2O$ krystallisirt durch Verdampfen der Lösung des Sulfhydrats im Schwefelwasserstoffstrome, bis etwa die Hälfte Wasser des ursprünglich angewendeten gewässerten Monosulfids entwichen ist, und rasches Abkühlen der Lösung [SABATIER (84)]. Eine Lösung des Sulfhydrats erhält man durch Sättigen von Natronlauge mit Schwefelwasserstoff.

Das wasserfreie Sulfhydrat ist ein weisser, sehr hygroskopischer Körper, das Hydrat bildet zerfliessliche Nadeln, die an der Luft gelb werden. Aus der Lösung wird durch Kohlensäure Schwefelwasserstoff ausgetrieben und alles Natrium in Carbonat übergeführt. Schon in der wässrigen Lösung für sich tritt nach GERNEZ (85) Dissosiation in freies Alkali und Schwefelwasserstoff ein.

Eine Lösung des Natriumsulfhydrats unterscheidet sich von der des Sulfids durch dieselben Reactionen, welche bei den entsprechenden Kaliumverbindungen angegeben sind (Bd. V, pag. 419).

Natriumbisulfid, Na_2S_2. Eine Lösung desselben entsteht nach SABATIER durch Vermischen entsprechender Mengen von Natriummonosulfid mit Polysulfid-Lösung, die man durch Digeriren einer Monosulfidlösung mit Schwefel erhält. Die Lösung ist roth. BÖTTGER (86) hat das Hydrat $Na_2S_2 + 5H_2O$ durch Lösen von 1 Atom Schwefel in der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Natriummonosulfid in gelben, nicht verwitternden Krystallgruppen erhalten.

Natrumtrisulfid, Na_2S_3, entsteht nach SCHÖNE (87) im Gemisch mit Natriumsulfat durch Glühen von Natriumcarbonat mit überschüssigem Schwefel. Die rothe Lösung des Trisulfids entsteht nach SABATIER (84) durch Mischen entsprechender Mengen Monosulfid und Tetrasulfid, wobei indess keine Wärmeentwicklung eintritt.

Ein Hydrat, $Na_2S_3 + 3H_2O$, scheidet sich nach BÖTTGER (86) in goldgelben Krystallen aus alkoholischen Lösungen des Monosulfids aus, in welchen man zwei Aequivalente Schwefel aufgelöst hat.

Natriumtetrasulfid, Na_2S_4, wird von SABATIER (84) durch Erhitzen von Natriummonosulfid mit überschüssigem Schwefel in einem Strom trocknem Wasserstoffgas als rothe, durchscheinende, spröde Masse erhalten, die aus der Luft rasch Wasser und Sauerstoff aufnimmt und sich unter Abscheidung von Schwefel in Natriumthiosulfat verwandelt.

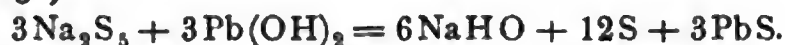
Ein Hydrat $Na_2S_4 + 6H_2O$ hat SCHÖNE (Dissert. Berl. 1867) in zerfliesslichen Krystallen durch Fällen der im Vacuum concentrirten Lösung von Natriumpolysulfid mit absolutem Alkohol erhalten.

Nach BÖTTGER entstehen durch Lösen der berechneten Menge Schwefel in einer alkoholischen Natriummonosulfidlösung orangefarbene verwitternde Krystalle des Hydrats, $Na_2S_4 + 8H_2O$.

Natriumpentasulfild, Na_2S_5, soll nach SCHÖNE sich aus der Mutterlauge von der Krystallisation des Tetrasulfidhydrats bei niedriger Temperatur im Vacuum ausscheiden. Nach SABATIER ist die Existenz dieses Körpers zweifelhaft.

BÖTTGER beschreibt orange Krystalle des Hydrats $Na_2S_5 + 8H_2O$.

Natriumpentasulfidlösung vermag in der Wärme Schwefel aufzulösen, der beim Erkalten wieder umkrystallisirt (BERZELIUS). Schüttelt man eine Lösung des Sulfids mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Silberoxyd, so fällt Schwefelblei und Schwefel aus, und alles Natrium ist als Hydroxyd in Lösung (GEUTHER, Ann. 226, pag. 232)



$$3Na_2S_5 + 3Pb(OH)_2 = 6NaHO + 12S + 3PbS.$$

Nach BÖTTGER (86) wird ausserdem Natriumthiosulfat gebildet.

Durch Zusammenschmelzen von Natriumcarbonat und Schwefel entsteht Natriumschwefelleber, eine leberbraune, zerfliessliche, leicht lösliche Masse, welche Natriumpolysulfid und Thiosulfat enthält und dasselbe Verhalten wie die Kaliumschwefelleber zeigt (vergl. Bd. V, pag. 420).

Natrium-Eisensufid. Durch Schmelzen von 1 Thl. Eisenpulver, 6 Thle. calcinirter Soda und 6 Thle. Schwefel erhält man eine nach dem Erkalten dunkelgrüne Masse, aus der Wasser Natriumsulfat und -polysulfide löst. Der Rückstand bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes dunkelrothbraunes Pulver, welches nach SCHNEIDER (184) die Zusammensetzung hat: $Na_2S \cdot Fe_2S_3 + 4H_2O$. Es verliert bei 100° noch nicht alles Wasser und entzündet sich bei 120° an der Luft, wobei schweflige Säure entwickelt wird. Im Wasserstoffstrome erhitzt, verliert der Körper Schwefel: der dunkelgrüne, bronzeglänzende Rückstand löst sich mit schwarzgrüner Farbe in Wasser. Salzäure entwickelt aus den Sulfid Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Natrium-Mangansulfid, $Na_2S \cdot 2MnS$, entsteht durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. krystallisirtem Mangansulfat, 6 Thln. calcinirter Soda und 6 Thln. Schwefel. Beim Ausziehen der Schmelze mit luftfreiem Wasser bleibt das Doppelsulfid in Form feiner hellfleischfarbener Nadeln zurück, die sich leicht oxydiren und an Wasser allmählich Schwefelnatrium abgeben [SCHNEIDER (183)].

Das Mononatrium-Trimanganosulfid, $Na_2S \cdot 3MnS$, wird durch Schmelzen von Mangansulfat, Kohle, Natriumcarbonat und Schwefel und Behandeln der Schmelze mit Wasser erhalten. Die kleinen hellrothen Nadeln sind an trockner Luft beständig, an feuchter oxydiren sie sich allmählich. Beim Erhitzen geben sie Mangansulfat, Natronsulfat und schweflige Säure [VÖLCKER (186)].

Eine Verbindung $2Na_2S \cdot 5MnS_2$ entsteht nach BERTHIER (187), wenn 10 Thle. trocknes Mangansulfat und 5 Thle. geschmolzenes Glaubersalz bis auf Weissgluth erhitzt werden.

Natrium-Cadmiumsulfid, $Na_2S \cdot 3CdS$, wird durch Zussammenschmelzen von Schwefelcadmium, Schwefel und Natriumcarbonat und Auslaugen der Schmelze mit Wasser als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. Die Reindarstellung ist schwierig, da die Masse durch Wasser allmählich zersetzt wird. Der Körper bildet gelbe Krystallnadeln und -blätter, welche sich in feuchtem Zustande leicht oxydiren, indem sich Natriumthiosulfat bildet, und aus welchen Wasser Schmefelnatrium auflöst [SCHNEIDER (188)].

Natrium-Bleisulfid. Durch Reduction von Bleisulfat zusammen mit Natriumsulfat mittelst Kohlen entsteht eine bleigraue, glänzende, spröde Masse, aus welcher Wasser 20—25§ Schwefelnatrium auflöst [BERTHIER (187)].

Natriumaurosulfid, $NaAuS + 4H_2O$, wird durch Erhitzen von Gold mit Natriumsulfid und Schwefel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, Filtriren der Lösung in einer sauerstofffreien Atmosphäre und Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure in farblosen monoklinen Säulen erhalten, die an der Luft rasch braun werden.

Natriumsulfaurat, $NaAuS_2 + 5H_2O$. Die Auflösung von Goldsulfid, Au_2S_2, in einer Lösung von Natriummonosulfid giebt farblose, sechsflächige Prismen, welche leicht zersetzlich sind.

Natriumsulfosalze sind von BERZELIUS (88) beschrieben.

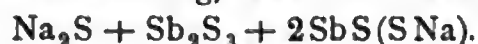
Natriumpyrosulfarseniat, $Na_4As_2S_7$ (nach BERZELIUS neutrales Sulfarseniat) entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Binatriumarseniats. Durch Verdampfen der Lösung erhält man eine citrongelbe, zerfliessliche Masse. Durch Fällen der Lösung mit Alkohol oder auf Zusatz von Natriumsulfhydrat und freiwillige Verdunstung der Lösung scheidet sich Natriumorthosulfarseniat, $Na_3AsS_4 + 7H_2O$ (nach GEUTHER $+ 8H_2O$), in weissen Krystallblättchen aus. Je nach der Verdampfungstemperatur, der Gegenwart oder der Abwesenheit von Natron kann man das Salz in vier verschiedenen Krystallformen erhalten. Es ist an der Luft unveränderlich und sehr leicht löslich in Wasser. Beim Glühen verliert es zunächst etwas Schwefelwasserstoff und wird gelb und schmilzt dann zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrt.

Natriummetasulfarseniat, $NaAsS_3$, bildet sich neben dem Orthosulfarseniat, wenn man das Natriumpyrosulfarseniat mit Alkohol behandelt. Es ist nicht in festem Zustande bekannt.

Ein saures Natriumsulfarseniat wird nach BERZELIUS durch Kohlensäure als gelbes Pulver aus der Lösung des Natriumpyrosulfarseniats gefällt.

Natriumpyrosulfarsenit, $Na_4As_2S_5$, gleicht ganz dem Kaliumsalz und wird wie dieses dargestellt.

Natriumsulfantimonit, Natriumthioantimonit, $SbS(SNa)$. Antimontrisulfid, das krystallinische schwarzgraue sowohl, als auch das amorphe orangegelbe, löst sich in Natriumsulfidlösung, indem sich Natriumthioantimoniat bildet:



$$Na_2S + Sb_2S_3 + 2SbS(SNa).$$

Beim Lösen von Antimontrisulfid in Natronlauge entsteht ausser dem Thioantimonit auch Natriumantimonit.

Natriumsulfantimoniat (= thioantimoniat), $Na_3SbS_4 + 9H_2O$. Man erhält das Salz durch Kochen von Natriumcarbonat mit Antimontrisulfid und überschüssigem Schwefel, oder auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen von Natriumsulfat mit Kohle und Grauspiessglanzerz und Auskochen der Schmelze mit Wasser und Schwefel. Aus der Lösung krystallisiren wohlausgebildete, gelb-

liche Tetraëder, die als SCHLIPPE'sches Salz bekannt sind. Das Volum-Gewicht derselben ist nach H. SCHRÖDER 1·806 bei 4°. Das leicht zersetzliche Salz wird hauptsächlich dargestellt, um aus seiner Lösung mittelst Säure Antimonpentasulfid, den sogen. Goldschwefel, zu fällen, welcher pharmaceutische Anwendung findet (vergl. Bd. II, pag. 10).

Natriumselenid. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge bildet sich ein Krystallbrei, der die Gasleitungsröhre leicht verstopft. Erhitzt man die Flüssigkeit in einem Wasserstoffstrome, so scheidet sich beim Erkalten Natriumselenid in grossen, farblosen Krystallen aus, die an der Luft durch Ausscheidung von Selen sofort roth werden [UELSMANN (89)].

Nach CH. FABRE ist das Natriumselenid, Na_2Se, eine gelbe Masse von krystallinischem Gefüge, die beim Schmelzen rothbraun wird, an der Luft in Folge von Selenausscheidung sich röthet und zerfliesslich ist. Das wasserfreie Selenid entsteht durch vorsichtiges Erhitzen, nicht über 400°, des Hydrats $Na_2Se + 4\frac{1}{2}H_2O$ in einem Strome von Stickstoffgas.

FABRE (90) beschreibt die folgenden Hydrate:

$Na_2Se + 16H_2O$ entsteht durch Einleiten von Selenwasserstoff in einer Lösung von 1 Thl. Natron in 4 Thln. Wasser. Der Apparat muss durch Einleiten von Stickstoff absolut sauerstofffrei gemacht werden. Das Hydrat bildet 3 Millim. lange, an der Luft leicht veränderliche Prismen, welche bei 40° in ihrem Krystallwasser zu einem farblosen Liquidum schmelzen. Bei der Zersetzung derselben an der Luft entsteht kohlensaures Natrium, Selen und spurenweise selenigsaures Natrium. $Na_2Se + 9H_2O$ bildet kurze Prismen, die sich durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf eine concentrirte Natronlauge (3 Thle. NaHO auf 1 Thl. Wasser) bilden. $Na_2Se + 4{\cdot}5H_2O$ entsteht, wenn die Lösung der vorigen Hydrate mit einem Ueberschuss von festem Natronhydrat behandelt wird, und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in feinen, weissen Nadeln aus, die äusserst oxydabel sind und an der Luft roth werden und zerfliessen.

Natriumbiselenid, Na_2Se_2, entsteht nach JACKSON (91) durch Erhitzen von selenigsaurem Natrium mit Kohle.

Natriumselenantimoniat, $Na_3SbSe_4 + 9H_2O$, gleicht ganz dem SCHLIPPE-schen Salz und wird wie dieses dargestellt.

Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und Arsen.

Natriumamid, $NaNH_2$, wurde zuerst von GAY-LUSSAC und THENARD (92) durch Glühen von Natrium in einer Ammoniakatmosphäre dargestellt. Das Natrium färbt sich dabei blau, dann grün; es absorbirt 142 bis 163 Volumina Ammoniakgas, wobei 100 Vol. Wasserstoff frei werden. Später haben BEILSTEIN und GEUTHER (93) den Körper bereitet, indem sie aus mehreren mit einander verbundenen Kochfläschchen die Luft durch trocknes Wasserstoffgas verdrängen, dann in jedes Fläschchen einige Gramm Natrium brachten, den Wasserstoff durch einen Strom Ammoniakgas ersetzten und die auf einem Sandbad stehenden Fläschchen erhitzen. Das Natrium schmilzt, und die Verbindung bildet sich in Form einer grünlich blauen Flüssigkeit, auf welcher die rasch verschwindenden Natriumkügelchen schwimmen. Bei dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer olivgrünen oder fleischrothen Masse.

Wenn das Natriumamid im Kohlenoxydgasstrom erhitzt wird, so verwandelt es sich zum Theil in Cyannatrium:



$$NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O.$$

Ausserdem entstehen Ammoniak und Natron.

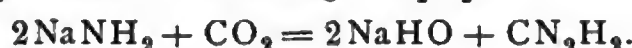
Aehnlich wirkt Schwefelkohlenstoff ein, wobei eine bedeutende Wärmemenge entwickelt wird, indem Natriumsulfocyanat entsteht:



$$NaNH_2 + CS_2 = NaSCN + H_2S.$$

Daneben wird Ammoniak entwickelt und Schwefelnatrium gebildet.

Beim Erhitzen des Natriumamids in Kohlensäuregas wird unter heftiger Reaktion viel Ammoniak entwickelt, und es entstehen Natron, Wasser und eine dem Cyanamid $CN \cdot NH_2$ isomere Verbindung CH_2N_2



$$2NaNH_2 + CO_2 = 2NaHO + CN_2H_2.$$

Diese Verbindung ist leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen gelben, mit essigsaurem Kupfer nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen braunen Niederschlag. Wenn dieser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so erhält man aus der Lösung den Körper CN_2H_2 in Prismen vom Schmp. 180°.

Salzsäure giebt mit dem Natriumamid Chlornatrium und Salmiak. Mit Chloräthyl entsteht Chlornatrium, Ammoniak und Aethylen, dagegen kein Aethylamin.

Natriumnitrid, Na_3N, entsteht bei der Zersetzung des Amids durch Glühhitze: $3NaNH_2 = 2NH_3 + Na_3N$.

Die Verbindung gleicht dem Kaliumnitrid (GAY-LUSSAC und THENARD).

Natriumammonium. Wenn Natrium (und ebenso Kalium) unter starkem Druck mit Ammoniak in Berührung ist, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung eine bronzefarbene und bei Ammoniaküberschuss eine blaue Flüssigkeit. Jene soll nach WEYL ein Natriumammonium $(NaNH_3)_2$, dies das Metall Ammonium selber, $(NH_4)_2$, sein. Wie SEELY angiebt, hat man es nur mit Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak zu thun. Bei Ueberschuss von Natrium entsteht eine bronzefarbene, bei Ueberschuss von Ammoniak eine blaue Lösung.

Natriumphosphid. Durch gelindes Erhitzen von Natrium und Phosphor in einer Stickstoffatmosphäre erhielten GAY-LUSSAC und THENARD, und ebenso DAVY eine bleigraue an der Luft sich entzündende Masse.

Nach BERLÉ (94) entsteht das Phosphid nicht durch direkte Vereinigung der Bestandtheile, da diese sich vor der Vereinigung verflüchtigen. Auch durch starkes Glühen eines Gemisches von Natriumphosphat und Kohle wird dasselbe nicht gebildet.

Nach BUNSEN (95) entsteht Natriumphosphid, welches mit Wasser selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt, wenn man in einem engen Rohre ein Gemisch von Natrium und Natriumphosphat glüht.

Ein gutes Verfahren zur Darstellung des Natriumphosphids ist von VIGIER (96) angegeben worden. Man erwärmt in einer mit Vorlage versehenen, tubulirten Retorte Kohlenwasserstofföle, welche etwa bei 120° sieden. Man bringt dann in die Retorte ein Stück Natrium und Phosphor. Beide Körper vereinigen sich unter starker Wärmeentwickelung, so dass Oel überdestillirt. Das schwarze Phosphid fällt auf den Boden der Retorte. Man setzt so lange Phosphor zu, bis dieser im Ueberschuss vorhanden ist und in den kälteren Theilen der Retorte auskrystallisirt. Das Phosphid wird mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um etwa vorhandenen Phosphor wegzulösen, und dann im Kohlensäurestrom getrocknet. An trockner Luft lässt sich das Phosphid conserviren. An feuchter Luft, mit Wasser und Säuren, entwickelt dasselbe Phosphorwasserstoffgas.

Natriumarsenid, Na_3As. Natrium vereinigt sich direkt mit Arsen. (GAY-LUSSAC und THENARD). Nach LANDOLT (97) bringt man 3 Aeq. Natrium nach und nach zu 1 Aeq. Arsen, welches in einem Tiegel erhitzt wird, wobei die Masse flüssig wird. Nach dem Erkalten ist der Körper Na_3As silberweiss. Auch durch Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoff entsteht Natriumarsenid.

Dasselbe wird durch Wasser und Säuren unter Entwickelung von Arsenwasserstoff zersetzt.

Dabei setzt sich eine braune Masse ab, welche die Zusammensetzung AsNa haben soll [JANOWSKY (98)].

Sauerstoffhaltige Salze.

Natriumhypochlorit, unterchlorigsaures Natrium, NaClO. Dies Salz wurde zuerst im Grossen von LABARRAQUE (99) durch Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat dargestellt. Die resultirende Lösung enthält ausserdem Chlornatrium. MAYER und SCHINDLER (100) empfehlen, ein festes Gemisch von Natriumchlorid und -Hypochlorit durch Einwirkung von Chlor auf angefeuchtetes Kochsalz herzustellen. PAYEN gab an, eine Lösung von Chlorkalk durch die äquivalente Menge Natriumcarbonat zu zersetzen. Nach SOUBEYRAN (101) scheiden sich beim Eindampfen der decantirten Lösung im luftverdünnten Raum am Boden des Gefässes Kochsalzkrystalle ab; über denselben befindet sich Kochsalzlösung, während der obere Theil der Gefässwände mit Hypochloritkrystallen bedeckt ist. Nach PHILLIPS erhält man die Krystalle im Zustande der Reinheit, wenn man eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure mit Natronlösung neutralisirt und die Flüssigkeit rasch eindampft.

Die Lösung des Natriumhypochlorits wird unter dem Namen Eau de Labarraque als Bleichflüssigkeit verwendet.

Die Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure gegen verdünnte Natronlösung beträgt 9·6 Cal. Bei der Bildung des Gemisches von Natriumchlorid und -Hypochlorit durch Einwirkung von Chlor auf Natronlauge werden 25·31 Cal. frei [BERTHELOT (103)].

Natriumchlorit, chlorigsaures Natrium, $NaClO_2$, entsteht auf Zusatz überschüssiger chloriger Säure zu Natronlauge, wobei die Füssigkeit roth gefärbt wird. Beim Eindampfen derselben wird der Ueberschuss an Säure zerstört; man erhält Chlorid, verunreinigt durch etwas Chlorat und Chlorid. Vermeidet man einen Ueberschuss an chloriger Säure, so vollzieht sich die Salzbildung nur allmählich.

Nach MILLON (104) ist das Natriumchlorit dem Kaliumsalz sehr ähnlich; es zersetzt sich indessen erst bei 250° in Chlorat und Chlorid. Das Salz ist zerfliesslich; seine Lösungen sind unbeständig.

Natriumchlorat, chlorsaures Natrium, $NaClO_3$. Wenn man eine Lösung von Aetznatron oder Natriumcarbonat mit Chlorgas sättigt, so bildet sich zunächst Natriumhypochlorit und -Chlorid. In Folge allmählich eintretender Steigerung der Temperatur, die man bis zum Sieden der Flüssigkeit bewirkt, zersetzt sich ersteres in Natriumchlorat und -Chlorid. Man kann das Chlorat von dem Chlorid nicht, wie beim Kaliumchlorat, durch Auskrystallisiren des ersteren trennen, da die Löslichkeitsdifferenzen beider Salze nicht erheblich genug sind. Man fällt daher das Natriumchlorid durch Zusatz von Alkohol aus und verdampft die alkoholische Lösung des Chlorats.

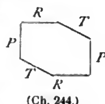
BERZELIUS empfiehlt, Chlorsäure genau mit Soda zu neutralisiren, oder auch eine wässrige Lösung von 9 Thln. Kaliumchlorat mit 7 Thln. Kieselfluornatrium zu kochen und die vom Kieselfluornatrium getrennte Lösung zu verdampfen.

Nach WITTSTEIN (105) kann man auch Ammoniumchlorat mit Natriumcarbonat umsetzen. Durch Eindampfen der Lösung und gelindes Glühen des Rückstandes erhält man Natriumchlorat.

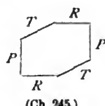
Ferner ist empfohlen, Natriumbitartrat mit chlorsaurem Kalium umzusetzen, wobei sich schwer lösliches Kaliumbitartrat bildet [HOFFER und ORME (106), WITTSTEIN]. Nach BÖTTGER (107) löst man 7 Thle. Krystallsoda und 7·5 Thle. Weinsäure in 24 Thln. Wasser und setzt dann eine siedende Lösung von 6 Thln. Kaliumchlorat in 16 Thln. Wasser zu.

Das Natriumchlorat krystallisirt im regulären System in hemiëdrischen Formen.

Die Grundform ist der Würfel; die häufigsten secundären Formen sind das Rhombendodekaëder, das Pentagondodekaëder und das Tetraëder. Wenn diese Formen in ein und demselben Krystall vorkommen, so ist jede Würfelfläche von sechs Kanten begrenzt. *R* sind die Durchschnitte des Würfels und des Rhomboedodekaëders, *P* die des Würfels und des Pentagondodekaëders, *T* die des Würfels und des Tetraëders. Es ergeben sich die Formen Fig. 244 und 245. Von diesen ist Fig. 244 ein rechtsdrehender, Fig. 245 ein linksdrehender Krystall, ersteren lenkt die Ebene des polarisirten Lichts um 3° 30′ pro Millim. Krystalldicke nach rechts, letzterer um eben so viel nach links ab. Die wässrige Lösung der Krystalle übt keine Einwirkung auf das polarisirte Licht aus; beim Verdampfen derselben erhält man wieder sowohl rechtsdrehende als auch linksdrehende Krystalle [MARBACH (108)]. Das Natriumchlorat krystallisirt wasserfrei. Sein Vol.-Gew. ist 2·289 nach BOEDECKER, 2·467 nach BERTHELOT. Seine Löslichkeit in Wasser wird von KREMERS (109), wie folgt, angegeben.



(Ch. 244.)



(Ch. 245.)

100 Thle. Wasser lösen bei	0°	81·9	Thle. Natriumchlorat
„ „ „ „ „	20°	99	„ „
„ „ „ „ „	40°	123·5	„ „
„ „ „ „ „	60°	147·1	„ „
„ „ „ „ „	80°	175·6	„ „
„ „ „ „ „	100°	232·6	„ „
„ „ „ „ „	120°	333·3	„ „

SCHLOESING (110) hat die Löslichkeit eines Gemisches von Natriumchlorat und Natriumchlorid in Wasser untersucht und gefunden, dass

		Natriumchlorat	Natriumchlorid
100 Thle. Wasser lösen bei	12°	50·75 Thle.	24·4 Thle.
„ „ „ „ „	122°	249·6 „	11·5 „
die auf 12° abgekühlte siedende Lösung enthält		68·6 „	11·5 „

Danach ist die Trennung beider Salze durch Verdampfen und Abkühlung ausführbar. Die gesättigte Lösung des Natriumchlorats siedet nach KREMERS bei 132°. Die Lösungen zeigen leicht die Erscheinung der Uebersättigung.

GERNEZ (111) hat festgestellt, dass bei Einführung eines linksdrehenden Natriumchloratkrystalls in eine solche übersättigte Lösung ausschliesslich Krystalle dieser Art sich ausscheiden, und dass das Umgekehrte bei Einführung eines rechts drehenden Krystalles eintritt.

Das Volumgewicht wässriger Natriumchloratlösungen bei 19·5° ist von KREMERS (112) (zum Theil nach Angaben von GERLACH) folgendermaassen bestimmt.

Vol.-Gew. (Wasser von 19·5° = 1)	Proc. $NaClO_3$ in der Lösung	Proc. $NaClO_3$, gelöst in 100 Thln. Wasser
1·0626	9·008	9·90
1.1250	17·232	20·82
1·1836	24·345	32·18
1·2479	31·521	46·03
1·2937	36·265	56·90

1 Thl. Salz löst sich in 34 Thln. Alkohol von 83°.

Das Natriumchlorat gleicht in seinen chemischen Eigenschaften völlig dem Kaliumchlorat. Da dasselbe nicht so leicht rein darzustellen ist wie letzteres, auch etwas hygroskopisch ist, so verwendet man in der Regel das Kaliumsalz.

Natriumperchlorat, überchlorsaures Natrium, $NaClO_4$, wird durch Sättigen von wässriger Ueberchlorsäure mit Natronhydrat, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstands aus Alkohol erhalten [SÉRULLAS (113)].

Es bildet sich ferner bei der Zersetzung des Natriumchlorats durch Wärme. Das Aufhören der Sauerstoffentwickelung des Chlorats ist viel schärfer wahrnehmbar als beim Kaliumchlorat. Der Rückstand ist dann wesentlich ein Gemisch von Natriumchlorid und -perchlorat. Durch Behandlung desselben mit möglichst wenig Wasser kann man das Perchlorat auslaugen, während Natriumchlorid, gemischt mit etwas Chlorat, zurückbleibt [SCHLÖSING (110)].

Das Natriumperchlorat krystallisirt in wasserfreien durchsichtigen Blättern oder Rhomboëdern. Es ist zerfliesslich und sehr löslich in Wasser und in Alkohol. Diese Eigenschaft kann man zur Trennung des Natriums von Kalium benutzen.

Natriumhypobromit, unterbromigsaures Natrium, NaBrO, entsteht nach BALARD (114) durch Einwirkung von Brom auf verdünnte Natronlauge neben Natriumbromid. Es verhält sich ähnlich wie das Natriumhypochlorit.

Natriumbromat, bromsaures Natrium, $NaBrO_3$, entsteht durch Behandlung concentrirter Natronlauge mit Brom, besonders in der Wärme, oder durch Zusammenschmelzen von Natriumchlorat und Bromkalium, oder durch Einleiten von Chlor in eine mit Brom versetzte Lösung von Natriumcarbonat.

Das Salz bildet kleine glänzende Krystalle, welche isomorph mit Kaliumbromat und Natriumchlorat sind. Nach MARBACH (115) drehen sie die Ebene des polarisirten Lichtes. Unterhalb 4° krystallisirt das Natriumbromat in vierflächigen Nadeln, die an der Luft verwittern [LÖWIG (116)].

Das Vol.-Gew. der Krystalle ist 3·339 bei 17·5° (KREMERS).

100 Thle. Wasser lösen bei	0°	. . . 27·54	Thle. $NaBrO_3$
„ „ „ „ „	20°	. . . 34·48	„ „
„ „ „ „ „	40°	. . . 50·25	„ „
„ „ „ „ „	60°	. . . 62·5	„ „
„ „ „ „ „	80°	. . . 75·75	„ „
„ „ „ „ „	100°	. . . 90·9	„ „

Die Lösungen sind leicht übersättigt; der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 109° [KREMERS (117)]. Das Natriumbromat schmilzt bei Rothglut und verwandelt sich unter Sauerstoffabgabe in Natriumbromid.

Natriumbromat-Natriumbromid. Ein solches Doppelsalz entsteht, wenn man Natronlauge mit Brom sättigt und abkühlt. Zuerst krystallisirt Natriumbromat aus, dann das Doppelsalz. Nach MARIGNAC (72) hat dasselbe die Zusammensetzung $2NaBrO_3 \cdot NaBr + 2H_2O$, nach FRITZSCHE (118) $3NaBrO_3 \cdot 2NaBr + 3H_2O$. Das Salz wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Natriumhypojodit, unterjodigsaures Natrium. Durch Glühen des Natriumparaperjodats bei mässiger Temperatur bleibt nach MAGNUS und AMMERMÜLLER (119) ein basisches unterjodigsaures Natrium, $Na_4J_2O_3$ oder $2Na_2O \cdot J_2O$. LANGLOIS (120) und LANTSCH (121) sehen diesen Körper als eine Verbindung von jodigsaurem Natrium und Jodnatrium, $3Na_2O \cdot J_2O_3 \cdot 2NaJ$, an, und nach RAMMELSBERG (122) ist derselbe eine Verbindung von 3 Mol. Jodnatrium mit 1 Mol. Natriumorthoperjodat, $Na_5JO_6 \cdot 3NaJ$ oder wahrscheinlicher eine durch Wasser zersetzbare Verbindung von Jodnatrium und Natriumsuperoxyd.

Der Körper zeigt die entfärbenden Eigenschaften des unterchlorigsauren Natriums. Er absorbirt Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft, indem er in

Folge Freiwerdens von etwas Jod gelb gefärbt wird. Er löst sich schwierig in Wasser. Die alkalische Lösung verliert ihr Entfärbungsvermögen durch Aufkochen, indem Jodnatrium, Aetznatron und jodsaures Natrium entstehen. Bei starkem Glühen verliert das Salz Sauerstoff und bildet ein Gemisch von Jodnatrium und Aetznatron.

Natriumjodat, jodsaures Natrium, $NaJO_3$. Es bleibt beim Erwärmen des unten angegebenen Hydrats auf 150°, wobei es die Krystallform des letzteren behält. LIEBIG (123) hat es dargestellt durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Jod suspendirt ist, bis zur Lösung des letzteren und Neutralisirung der Lösung mit Soda. Das dabei sich ausscheidende Jod wird durch erneutes Einleiten von Chlor aufgelöst, man neutralisirt wiederum und fährt so fort, bis alles Jod gebunden ist. Man dampft die Lösung von Chlornatrium und jodsaurem Natrium stark ein und fällt letzteres Salz durch Zusatz von Alkohol.

Nach SÉRULLAS (124) behandelt man Chlorjod mit Natron oder Soda, ohne jenes vollständig zu sättigen. Im Gegensatz zur Sättigung mit Kali entsteht hierbei kein Niederschlag. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung fällt ein Niederschlag des Jodats aus, den man auspresst und umkrystallisirt.

Wenn man Chlor in eine Lösung von Soda leitet, welche Jod suspendirt enthält, so entsteht ebenfalls Jodat, bei geringstem Ueberschuss von Chlor aber auch Natriumperjodat. Natriumjodat bildet sich ferner noch bei Zersetzung des vorhin als Natriumhypojodit beschriebenen Körpers.

DITTE (125) hat das wasserfreie Natriumjodat in schönen Krystallen erhalten durch Lösen des Hydrats in verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung in einem geschlossenen Raum über concentrirter Schwefelsäure.

Das Natriumjodat hat ein Vol.-Gew. von 4·277 [KREMERS (117)]. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser, KREMERS giebt folgende Löslichkeitstabelle:

In 100 Thln. Wasser sind gelöst

bei	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Thle. $NaJO_3$	2·52	9·07	14·39	20·88	27·7	33·9

Das Vol.-Gew. der bei 9° gesättigten Lösung ist 1·0698.

Das wasserfreie Natriumjodat schmilzt bei Rothglut und entwickelt dabei 24·5% Sauerstoff nebst etwas Jod. Nach BENCKISER (126) bleiben 75·79% Jodnatrium zurück. Bei anhaltendem Schmelzen entwickelt sich Jod, und es bleibt Natriumhypojodit.

Concentrirte Salze zersetzt die Lösung des Jodats, indem sich, nach DITTE, Jodtrichlorid und Krystalle einer Verbindung von jodsaurem Natrium und Chlornatrium bilden:



$$2NaJO_3 + 6HCl = NaCl \cdot NaJO_3 + JCl_3 + 2Cl + 3H_2O.$$

Ein Hydrat, $NaJO_3 + H_2O$, welches 8% Wasser enthält, bleibt nach MILLON zurück, wenn man die zwischen 0° und 40° entstehenden Hydrate, welche 8—43% Wasser enthalten können, über Schwefelsäure trocknet. Nach DITTE scheidet sich dies Hydrat aus Lösungen aus, welche auf Temperaturen zwischen 50° und 105° gehalten werden, oder welche mit Alkohol gefällt werden.

Das durch Verdampfen der verdünnten oder Abkühlen der heissen concentrirten wässrigen Lösung erhaltene Hydrat bildet nach RAMMELSBERG (122) feine, seideglänzende Nadeln.

Ein Hydrat $NaJO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich nach DITTE (125) bei Temperaturen zwischen 28 und 40° in feinen Nadeln aus.

Das Hydrat $NaJO_3 + 2H_2O$ entsteht zwischen 24° und 28° aus stark al-

kalisch gemachten Lösungen. Es bildet lange, perlglänzende Prismen. Die Krystalle der anderen Hydrate verwandeln sich in diese, wenn man sie bei 24—28° in ihrer Mutterlauge lässt (DITTE).

Das Hydrat $NaJO_3 + 3H_2O$ scheidet sich bei etwa 20° in efflorescirenden langen Prismen oder in Octaëdern aus [MILLON (127), PENNY (128), DITTE (123)].

Das Hydrat $NaJO_3 + 5H_2O$ entsteht, wenn die Krystallisation zwischen — 2 und + 20° stattfindet. Concentrirte Lösungen geben bei raschem Abkühlen auf 0° freie Nadeln; bei langsamem Verdunsten zwischen — 1 und + 2° erfolgen schöne, durchsichtige Krystalle (DITTE). Gewöhnlich bildet das Salz lange, achtflächige, in eine Pyramide endigende Prismen, die das Krystallwasser bei 150° verlieren. An trockner Luft verwandeln sie sich allmählich in das einfach gewässerte Salz [RAMMELSBERG (122)]. Bei 30° getrocknet, geben sie das Hydrat mit 1½ Mol. Wasser. Beim Verweilen an der Luft bei 24° gehen sie in $NaJO_3 + 2H_2O$ über (DITTE).

MILLON (127) beschreibt noch Hydrate mit 6 und 8 Mol. Wasser, die ebenfalls bei niedriger Temperatur erhalten werden.

Die von SERULLAS behauptete Existenz eines Natriumbijodats wird von RAMMELSBERG sowie von DITTE bezweifelt, von PENNY und von MILLON bestätigt. Nach PENNY entstehen Bi- und Trijodate bei Behandlung des neutralen Salzes mit Salpetersäure.

Natriumjodat-Chlornatrium. Die Verbindung $NaJO_3 \cdot NaCl + 4H_2O$ entsteht durch Kochen einer Lösung von Natriumjodat mit Salzsäure, so lange als sich Chlor entwickelt, und Eindampfen der orangeroth gefärbten Flüssigkeit. Das Doppelsalz bildet durchsichtige, hellgelbe Prismen, die bei 170° ihr Krystallwasser verlieren.

Ein zweites Doppelsalz, $2NaJO_3 \cdot 3NaCl + 9H_2O$, welches triklinische Pyramiden bildet, entsteht durch Krystallisation einer Lösung von Natriumjodat und überschüssigem Kochsalz, oder wenn man Natriumcarbonat auf Jodtrichlorid in Gegenwart von Natriumjodat einwirken lässt, wobei zuerst Natriumjodat, dann das Doppelsalz auskrystallisirt. Wenn man ferner Chlor in eine etwas alkalische Lösung von Natriumjodat einleitet, bis sich kein Niederschlag von Natriumperjodat mehr bildet, so krystallisirt beim Verdampfen der Mutterlauge zunächst das Doppelsalz, dann scheiden sich Chlornatrium und Natriumchlorat aus. Das Doppelsalz verliert in der Wärme sein Krystallwasser und entwickelt dann Sauerstoff und Jod. Kaltes Wasser zersetzt es in seine Componenten [RAMMELSBERG (122)].

Natriumjodat-Bromnatrium, $NaJO_3 \cdot NaBr + 9H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen einer heissen concentrirten Lösung von Natriumjodat und Bromnatrium in Form sechsseitiger, durchsichtiger Blättchen, die beim Trocknen über Schwefelsäure $6H_2O$ verlieren (RAMMELSBERG).

Natriumjodat-Jodnatrium. Wenn man Jod in mässig concentrirter Natronlauge löst, bis dieselbe anfängt braun zu werden, und die Lösung bei 20—30° verdunstet, so scheiden sich sechsseitige Säulen aus, die nach MITSCHERLICH die Zusammensetzung $NaJO_3 \cdot NaJ + 10H_2O$ haben, nach DITTE $NaJO_3 \cdot NaJ + 8H_2O$. Nach PENNY kann man Natriumcarbonat statt Natronlauge verwenden. Es scheiden sich erst Krystalle von Natriumjodat aus, die sich wieder lösen, worauf sich Krystalle des Doppelsalzes bilden, die nach PENNY $2NaJO_3 \cdot 3NaJ + 20H_2O$ zusammengesetzt sind.

Natriumperjodat, überjodsaures Natrium. Mononatriummetaperjodat, $NaJO_4$, entsteht durch Zersetzung des Natriumperjodats mittelst über-

schüssiger verdünnter Salpetersäure [MAGNUS und AMMERMÜLLER (119)]. Es bildet farblose quadratische Krystalle, die mit Silber-, Lithium- und Ammoniumperjodat isomorph sind [RAMMELSBERG (122)]. Das Salz ist in Wasser wenig löslich, es geht bei 300° in Natriumjodat über.

Ein Hydrat dieses Salzes, $NaJO_4 + 2H_2O$, scheidet sich bei 50 bis 60° aus den concentrirten Lösungen aus; die Rhomboëder verlieren ihr Krystallwasser bei 140°. Bei 275° geht das Salz in Jodat über; beim Glühen bleibt Jodnatrium. Es entsteht, wenn man Tetranatriumparaperjodat in wässriger Ueberjodsäure auflöst [LANGLOIS (120)] MAGNUS und AMMERMÜLLER]. Nach LANGLOIS ist dies Salz nicht ein hydratisches Salz der Ueberjodsäure $JO_3(OH)$, sondern ein wasserfreies Mononatriumsalz der fünfbasischen Ueberjodsäure $JO(OH)_5$.

Das Hydrat $NaJO_4 + 3H_2O$ scheidet sich aus der Lösung des Natriumparajodats in sehr verdünnter Salpetersäure beim Eindampfen ab. Es bildet durchsichtige hexagonale Krystalle, die an der Luft verwittern und über Schwefelsäure oder bei 100° alles Krystallwasser abgeben. Bei 300° geht es in Jodat über (RAMMELSBREG).

Tetranatriumparaperjodat, dimesohyperjodsaures Natrium, $Na_4J_2O_9 + 3H_2O$ oder $J_2O_5(ONa)_4$ (nach LANGLOIS: $JO(OH)_3(ONa_2)$, also Dinatriumorthojodat), entsteht nach MAGNUS und AMMERMÜLLER durch Auflösen von Natriumjodat in sehr concentrirter Natronlauge und Einleiten von Chlor in die nahezu zum Sieden erhitzte Lösung. Dabei scheidet sich das Salz sofort aus. LANTSCH (121) empfiehlt, Jod in concentrirter Natronlauge zu lösen, die rothe Lösung mit Wasser zu verdünnen und zur Entfärbung Chlor einzuleiten, worauf zur Krystallisation eingedampft wird.

Das Salz bildet ein krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig löslich ist. Dies ist ein wichtiger Unterschied von dem entsprechenden Kaliumsalze. Es löst sich in Essigsäure, sowie in Salpetersäure, welche es in Metaperjodat umwandelt. Es fängt erst bei 200° an Wasser zu verlieren. Bei 275° giebt es Sauerstoff aus und verwandelt sich in Jodat; dann weiter in die Verbindung $Na_4J_2O_3$ (Hypojodit); beim Glühen hinterbleibt Jodnatrium und Aetznatron. Chlor wirkt auf das in heissem Wasser supendirte Salz so ein, dass Metaperjodat, Chlorat und Chlorid entstehen:



$$3Na_4J_2O_9 + 6Cl = 6NaJO_4 + NaClO_3 + 5NaCl.$$

Ein Hydrat, $Na_4J_2O_9 + 4H_2O$, hat IHRE (129) durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Natriummetajodat erhalten. Das Salz zieht Kohlensäure aus der Luft an; es geht bei 220° in Natriumjodat über.

Natriumorthoperjodat, Na_5JO_6 oder $JO(NaO)_5$, ist nach RAMMELSBERG (122) in dem Rückstand enthalten, welcher beim mässigen Glühen von Natriumjodat oder -paraperjodat bleibt.

Trinatriummesoperjodat, $Na_3JO_5 + H_2O$ oder $JO_2(ONa)_3$, entsteht nach IHRE durch Zusatz des Natriummetaperjodats zu siedender Natronlauge. Es bildet kleine sechsseitige Tafeln, die begierig aus der Luft Kohlensäure anziehen. Es giebt bei 180° sein Krystallwasser ab.

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natrium, $NaNO_2$. Durch mässige Einwirkung der Wärme auf Natriumnitrat geht dieses unter Sauerstoffverlust in Nitrit über. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, neutralisirt die Lösung bei alkalischer Reaction genau mit Salpetersäure und fällt durch Zusatz starken Alkohols das Natriumnitrat zum grössten Theil aus. Die alkoholische Lösung wird zur Trockne verdampft. Man lässt den Rückstand an der Luft zerfliessen, giesst dann den flüssigen Theil ab und verdampft denselben im luftverdünnten Raum.

HAMPE (130) empfiehlt, 5 Thle. Natriumnitrat mit 6 Thln. Blei zu schmelzen. Man löst die erkaltete Masse in Wasser, fällt das im Aetznatron gelöste Bleioxyd durch Einleiten von Kohlensäure und verdampft die Lösung bis zu eintretender Krystallisation. Die Mutterlauge wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Nitrit löst, worauf beim Verdampfen der Lösung dasselbe als weisses krystallinisches Pulver ausfällt.

Beim Einleiten salpetriger Dämpfe in Natronlauge bildet sich ein Gemisch von Natriumnitrit und -Nitrat, das man durch Behandlung mit Alkohol trennen kann (FRITZSCHE).

Nach ETARD (131) kann man Natriumnitrat durch Natriumsulfit reduciren. Man glüht das Gemisch beider Salze im Tiegel und extrahirt die erkaltete Masse mit Alkohol.

Man kann natürlich auch salpetrigsaures Silber mit Chlornatrium zersetzen oder salpetrigsauren Barium mit Natriumsulfat oder sonst eine geeignete doppelte Zersetzung ausführen.

Das Natriumnitrit krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in schönen hexagonalen Prismen. Es ist zerfliesslich und sehr löslich in Wasser. In 94grädigem Alkohol ist es sehr schwer löslich, leicht aber schon in 90grädigem Spiritus. Die Lösung des Salzes reagirt alkalisch; sie absorbirt langsam Sauerstoff aus der Luft.

Natriumnitrit wird in beträchtlicher Menge von den Theerfarbenfabriken zum Diazotiren aromatischer Amidoverbindungen verbraucht, indem mittelst Salzsäure aus dem Salze die salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird.

Doppelsalze des Natriumnitrits mit den Nitriten anderer Metalle sind wenig beständig und sehr schwer krystallisirt zu erhalten. Die den sulfosalpetrigsauren Kaliumsalzen (vergl. Bd. V, pag. 458) entsprechende Natriumsalze hat FREMY nicht darstellen können. Beim Mischen der entsprechenden Lösungen oder beim Einleiten von schwefeliger Säure in eine alkalische Natriumnitritlösung bilden sich immer nur Gemische von Natriumsulfit und -Nitrit.

Natrium-Kobaltonitrit, $Co_2(NO_2)_6 \cdot 4NaNO_2 + H_2O$, fällt als gelblich braunes Salz, wenn eine mit Essigsäure versetzte Kobaltchlorürlösung vermischt wird, wobei Stickoxyd entwickelt wird. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, so wird durch erneuten Zusatz von Natriumnitrit hellgelbes Salz $Co_2(NO_2)_6 \cdot 6NaNO_2 + H_2O$ ausgefällt. Beide Salze werden erst mit Natriumacetat, dann mit Alkohol ausgewaschen [SADTLER (189)].

Natriumnitrat, salpetersaures Natrium, $NaNO_3$. Dies Salz bildet ausgedehnte Lager in Chile und Peru; es ist als sogen. Chilesalpeter ein Hauptausfuhrartikel der Provinz Tarapaca. Die Zusammensetzung des Chilisalpeters ist durchschnittlich folgende:

Natriumnitrat	96 %
Chlornatrium	1 %
Lösliche Sulfate	0·5 %
Unlösliches	0·25 %
Hygroskopisches Wasser	2·25 %

Durch Waschen mit kaltem Wasser und Ausschleudern in der Centrifuge befreit man den Chilesalpeter nahezu vollständig von den Sulfaten, zur Hälfte etwa von dem Chlornatrium. Zur Reindarstellung des Natriumnitrats krystallisirt man das Salz aus heissem Wasser um, dem man etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichts an concentrirter Salpetersäure zugesetzt hat. Während des Erkaltens der Lösung rührt man beständig, um die Bildung grosser Krystalle zu vermeiden. Das krystallinische Pulver wird mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, die man durch Erhitzen des Pulvers aus derselben verjagt. Die Mutterlaugen von der Krystallisation enthalten Jodide; sie bilden eine Hauptquelle zur Gewinnung des Jods.

Das Natriumnitrat krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern von einem Winkel von 106·3° [BROOKE (132)]. Dieselben sind dem Kalkspath sehr ähnlich, so dass SENARMONT (133) beide Körper für isomorph hielt. Kalkspathkrystalle wachsen in der That in Natriumnitratlösung weiter, allein, wie FRIEDEL (134) nachgewiesen hat, vermag ein Kalkspathkrystall eine übersättigte Lösung von Natriumnitrat nicht zur Krystallisation zu bringen.

Das Vol.-Gewicht des Natriumnitrats ist nach QUINCKE 2·26 bei 0° und 1·878 bei seinem Schmelzpunkt. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Nach MULDER lösen 100 Thle. Wasser

bei —6° . . .	68·80 Thle.	bei 60° . . .	122 Thle.
„ 0 . . .	72·9 „	„ 70 . . .	134 „
„ 10 . . .	80·8 „	„ 80 . . .	148 „
„ 20 . . .	87·5 „	„ 90 . . .	162 „
„ 30 . . .	94·9 „	„ 100 . . .	180 „
„ 40 . . .	102 „	„ 110 . . .	200 „
„ 50 . . .	112 „		

Das Volumgewicht der Lösungen beträgt nach SCHIFF (134) bei 25·2°:

Vol.-Gew.	Procent $NaNO_3$	Vol.-Gew.	Procent $NaNO_3$	Vol.-Gew.	Procent $NaNO_3$	Vol.-Gew.	Procent $NaNO_3$
1·0065	1	1·0962	14	1·1987	27	1·3055	39
1·0131	2	1·1035	15	1·2070	28	1·3155	40
1·0197	3	1·1109	16	1·2154	29	1·3255	41
1·0264	4	1·1184	17	1·2239	30	1·3355	42
1·0332	5	1·1260	18	1·2325	31	1·3456	43
1·0399	6	1·1338	19	1·2412	32	1·3557	44
1·0468	7	1·1418	20	1·2500	33	1·3659	45
1·0537	8	1·1498	21	1·2589	34	1·3761	46
1·0606	9	1·1578	22	1·2679	35	1·3864	47
1·0676	10	1·1659	23	1·2770	36	1·3968	48
1·0746	11	1·1740	24	1·2863	37	1·4074	49
1·0817	12	1·1822	25	1·2958	38	1·4180	50
1·0889	13	1·1904	26				

Der Siedepunkt und der Gehalt gesättigter Lösungen wird etwas verschieden angegeben:

Siedepunkt	Salz auf 100 Thle. Wasser	Beobachter:
117·5°	216·4	MULDA
119	218·5	MARX
119·4	213·4	MAUMENÉ
119.7	211·4	NORDENSKJÖLD
121	224·8	LEGRAND.

Die Lösung von 75 Thln. Natriumnitrat in 100 Thln. Wasser verursacht nach RÜDORFF (136) eine Temperaturerniedrigung von 13·2° bis — 5·3°.

Natriumnitrat ist wenig löslich in Salpetersäure, viel weniger als Kaliumnitrat, und diese Säure vermindert die Löslichkeit des ersteren in Wasser beträchtlich. Nach SCHULTZ (137) löst sich 1 Theil

$NaNO_3$ in 66 Thln. HNO_3; 32 Thle. $HNO_3 + H_2O$ bei 20°
KNO_3 „ 1·4 „ „ ; 3·8 „ „ „ „

Die Löslichkeit des Natriumnitrats in Alkohol wird von SCHIFF folgendermaassen angegeben. Bei 15° lösen 100 Thle. Weingeist von

10° (Gewichtsproc.)	. . . . 65·3	Thle. $NaNO_3$
20 ,,	. . . . 48·8	,, ,,
30 ,,	. . . . 35·5	,, ,,
40 ,,	. . . . 25·8	,, ,,
60 ,,	. . . . 11·4	,, ,,
80 ,,	. . . . 2·8	,, ,,

Nach GÉRARDIN (138) ist die Löslichkeit des Kaliumnitrats in Wasser bei 50° dieselbe wie die des Natriumnitrats in Wasser von 18°. Dasselbe ergiebt sich für Weingeist von verschiedener Stärke.

Die specifische Wärme des festen Natriumnitrats ist 0·256 nach KOPP (139), 0·278 nach REGNAULT; bezogen auf das Molekulargewicht 21·8 bezw. 23·6. Die Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen ist (Na, N, O_3) = 88·9 Cal. (BERTHELOT).

Das Natiiumnitrat schmilzt nach PERSON (140) bei 310°, nach von SCHAFFGOTSCH (141) bei 213°. Ein Gemisch gleicher Moleküle Natrium- und Kaliumnitrat schmilzt bei 22C°; durch Zusatz von 1 bezw. 2 Mol. Ammoniumnitrat wird der Erstarrungspunkt auf 136 bezw. 122° erniedrigt [MAUMENÉ (142)].

In höherer Temperatur entwickelt das Natriumnitrat Sauerstoff und wird zu Nitrit; bei Rothgluth entweichen Sauerstoff, Stickstoff, etwas salpetrige Dämpfe und es bleibt Natron zurück.

Der Chilisalpeter erfährt eine ausgedehnte Anwendnng als Stickstoffdüngmittel und in der Industrie zur Darstellung von Salpeter (Conversionssalpeter) durch Wechselzersetzung mit Chlorkalium, ferner zur Fabrikation von Salpetersäure.

Natrium-Kaliumnitrat krystallisirt nach LOOSE (143) in langen, seideglänzenden Nadeln durch Abkühlung einer Lösung von 1 Theil Natriumnitrat und 1 Thl. Kaliumnitrat in 3 Thln. siedendem Wasser. Für die Existenz dieses Salzes spricht auch die angegebene Schmelzpunkterniedrigung des Salzgemisches, sowie der Umstand, dass [nach WINKELMANN (144)] beim Mischen der Lösungen beider Salze von gleicher Concentration Wärme entwickelt wird.

Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium, Na_2SO_3. Das wasserfreie Salz wird durch Erhitzen des krystallwasserhaltigen Salzes erhalten; ferner krystallisirt es aus Natriumbisulfitlösungen, welche stark alkalisch sind; auch fällt es aus gesättigten Lösungen, wenn man diese über 33° hinaus erhitzt, d. h. über die Temperatur, bei welcher das Hydrat sein Löslichkeitsmaximum hat [RAMMELSBERG (145), SCNULTZ-SELLACK 146)].

Das gewässerte Salz $Na_2SO_3 + 7H_2O$ wird leicht dargestellt, indem man von zwei gleichen Theilen Natriumcarbonatlösung die eine völlig mit schwefliger Säure sättigt, dann die andere in der Wärme zusetzt und erkalten lässt. Man kann auch mit fester Krystallsoda arbeiten, die sehr leicht schwefelige Säure absorbirt, indem sie ihr Krystallwasser abgiebt, so dass sich eine concentrirte Lösung bildet, der man noch die nöthige Menge Krystallsoda zusetzt.

Das wasserhaltige Sulfit bildet monokline Prismen vom Vol. Gewicht 1·561 [BUIGNET]. Sie verwittern an der Luft und werden undurchsichtig, wobei auch Oxydation in geringem Maasse stattfindet. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 33°. Die Lösungswärme beträgt bei 10° — 5·55 Cal. Das Salz verliert beim Erhitzen auf 150° das Krystallwasser, ohne dabei vorher zu schmelzen. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einer gelbrothen Masse, welche auf 1 Mol. Schwefelnatrium

3 Mol. Natriumsulfat enthält. Durch Lösen in Alkohol kann man ersteres entfernen [RAMMELSBERG (148), VAUQUELIN (149)].

Das schwefligsaure Natrium wird als conservirendes Mittel vielfach angewendet; auch ist es ein starkes Reductionsmittel. Es wird, ebenso wie das Natriumthiosulfat, als Antichlor benutzt, um die bei der Chlorbleiche in den Textilstoffen zurückgebliebenen Spuren Chlor völlig zu entfernen.

Ein Natriumsulfit, $Na_2SO_3 + 10H_2O$, dessen Wassergehalt dem der Krystallsoda entspricht, hat MUSPRATT (149) durch Verdunsten einer Natriumsulfitlösung über Schwefelsäure in grossen schrägen Prismen erhalten, die an der Luft ein weisses pulverförmiges Gemisch von Natriumsulfit und -sulfat bilden. Die Existenz dieses Hydrats ist zweifelhaft.

Natriumbisulfit, saures schwefligsaures Natrium, $NaHSO_3$, entsteht durch Sättigen einer concentrirten Lösung ven kohlensaurem Natrium mit schwefliger Säure und Abkühlen der Lösung. Bessere Krystalle erhält man durch Behandeln von Krystallsoda mit schwefliger Säure und Verdunsten der Lösung in einer Atmosphäre dieses Gases. Diese Krystalle sind veränderlich an der Luft. Das Salz löst sich leicht in Wasser, doch ist seine Löslichkeit geringer als die des neutralen Sulfits. Die Lösung reagirt sauer. Alkohol ruft in derselben eine Fällung hervor [MUSPRATT]. Die Lösungswärme des Bisulfits beträgt nach DE FORCRAND (150) — 2·62 Cal. bei 10°. Die Natriumbisulfit-Krystalle geben an der Luft schwetlige Säure aus; beim Erhitzen geht ausser schwefliger Säure auch Schwefeldampf fort, und es bleibt ein Rückstand von Natriumsulfat.



$$4NaHSO_3 = 2Na_2SO_4 + SO_2 + S + 2H_2O.$$

Die wässrige Lösung verliert an der Luft oder beim Einleiten eines indifferenten Gases schweflige Säure [GERNOZ (151)]. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre zersetzt sie sich in Natriumsulfat, Schwefelsäure, Schwefel und Wasser [BARBAGLIA und GUCCI (152)]: $6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O$.

Mehrere Autoren haben wasserhaltige Natriumbisulfite beschrieben, deren Existenz aber von DE FORCRAND widerlegt wird.

Natrium-Kaliumsulfit, $NaKSO_3$, wurde von SPRING (153) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaliumthiosulfat oder -trithionat dargestellt: $K_2S_2O_3 + 2Na = KNaSO_3 + KNaS$.

Ein Natrium-Ammoniumsulfit, in dünnen Tafeln krystallisirt, ist von MARIGNAC (154) beschrieben.

Natriumsufit-Ammoniumpyrosulfit, von der Zusammensetzung $2Na_2SO_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$, scheidet sich nach TAUBER (153) in Krystallen aus, wenn man concentrirte Lösungen von Natriumsulfit und Ammoniumbisulfit zusammenbringt. Auch beim Zusammentreffen beider neutralen Sulfite, wobei Ammoniak austritt, oder der sauren Sulfite, wobei schwefelige Säure austritt, entsteht dies Doppelsalz, ja auch, wenn man ein Sulfit durch ein Chlorid ersetzt, z. B. $4NaCl + 6NH_4 \cdot HSO_3 = 2Na_2SO_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_5 + 4NH_4Cl + 2SO_2 + 3H_2O$.

Man erhält das Salz also, wenn man in eine abgekühlte gesättigte Kochsalzlösung Ammoniak und schweflige Säure in geeigneter Menge einleitet; d. h. wenn man den Ammoniaksodaprocess (s. unten), statt mit Kohlensäure, mit schwefeliger Säure ausführt. Durch Erwärmen auf 110° wird das Doppelsalz in Natriumsulfit umgewandelt, indem Ammoniak, schweflige Säure und Wasser entweichen. Wenn man die Lösung des neutralen Sulfits oder auch die des Doppelsalzes durch Erwämen mit Kalkhydrat kaustificirt, so erhält man Natronlauge neben unlöslichem Calciumsulfit, im zweiten Fall unter Entweichen von Ammoniak.

Natrium-Kobaltosulfit, $CoSO_3 \cdot Na_2SO_3$ (?), wird aus der gemischten Lösung von Kobaltosulfit und neutralem Natriumsulfit erhalten. Rosenrother, nicht krystallisirter Niederschlag, der bei langem Stehen unter Wasser sich in ein braunes Krystallpulver verwandelt. Derselbe lässt sich nicht trocknen [W. SCHULTZE (190)].

Natrium-Kobaltisulfit, $Co_2(SO_3)_3 \cdot Na_2SO_3$, entsteht nach SCHULTZE durch Digestion von Kobalthydroxyd mit Natriumsulfitlösung als röthlich gelber amorpher Körper, der bei 100° Wasser verliert und dabei fast schwarz wird.

Natrium-Mangansulfit, $MnSO_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2O$. Man giesst in eine 80° warme, kalt gesättigte Lösung von Natriumsulfit, welche etwas Bisulfit enthält, eine 20proc. Lösung von Manganchlorür, bis der Niederschlag sich nicht mehr auflöst. Aus der warmen Lösung scheidet sich das Doppelsalz in Prismen aus. Man muss es warm auf Porcellanplatten trocknen. Wenn man die Natriumsulfitlösung mit der Hälfte Wasser verdünnt anwendet, so erhält man das gut krystallisirende Doppelsalz, $Na_2SO_3 \cdot 4MnSO_3$. Während letzteres von kaltem Wasser nicht verändert wird, wird ersteres davon in seine Bestandtheile zerlegt. Heisses Wasser greift dasselbe dagegen nicht an. Wie das Mangansulfit $MnSO_3 + H_2O$, verliert es sein Krystallwasser bei 150° [GORGEU (191)].

Natrium-Aurosulfit, $3Na_2SO_3 \cdot Au_2SO_3 + 3H_2O$, bildet sich, wenn man saures Natriumsulfit zu einer siedenden alkalischen Lösung von Natriumaurat setzt oder diese Lösung bei 59° mit schwefliger Säure sättigt. Man fällt durch vorsichtigen Zusatz von Bariumchlorid zunächst Schwefelsäure und schweflige Säure aus, dann durch ferneren Zusatz das Bariumaurosulfit, einen purpurrothen Nieder schlag, der, nach dem Auswaschen bei Luftabschluss, mit der eben erforderlichen Menge Natriumcarbonat zersetzt wird. Aus der Lösung fällt man durch Zusatz von Alkohol das Natriumsalz als orangerothen Niederschlag. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es ist leicht oxydirbar; aber bei Gegenwart von schwefliger Säure kann die Lösung zum Sieden erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erfahren. Alkohol fällt aus dieser Lösung einen purpurrothen Niederschlag, der im reflectirten Lihht gelb und grün erscheint. Säuren fällen aus der Lösung Gold, welches oft als Spiegel die Gefässwände überzieht.

Natriumpyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, scheidet sich in kleinen glänzenden Prismen aus, wenn man eine concentrirte Sodalösung in der Wärme mit schwefliger Säure sättigt.

Natriumsulfat, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, Na_2SO_4. Das wasserfreie Salz kommt, in rhombischen Octaëdern krystallisirt, in Spanien vor; das Mineral wird Thenardit genannt. In Doppelverbindung mit Calciumsulfat bildet das Natriumsulfat den Glauberit, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$. Ein wasserhaltiges Natrium-Magnesiumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 5H_2O$, ist das Mineral Löweit oder Blödit. Das Natriumsulfat bildet einen Bestandtheil des Meerwassers und kommt in beträchtlicher Menge in einigen Mineralwässern, besonders in dem von Karlsbad, Marienbad, Püllna, vor, ferner in einigen Binnenseen in Russland, Ungarn und Egypten.

Das Natriumsulfat wird in sehr grosser Menge in den Sodafabriken durch Einwirkung von Schwefelsäure (Kammersäure) auf Chlornatrium dargestellt, wobei Chlorwasserstoff entweicht, welcher in besonderen Apparaten als Salzsäure condensirt wird. Hierbei entsteht zunächst Natriumbisulfat:



$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$



$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Nach dem Verfahren von HARGREAVES und ROBINSON wird Natriumsulfat zum Zweck der Sodafabrikation dargestellt, indem ein Gemisch von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf bei erhöhter Temperatur, 400 bis 450°, auf Kochsalz einwirkt:



$$2NaCl + SO_2 + O + H_2O = 2HCl + Na_2SO_4$$

Bei höherer Temperatur als bei dunkler Rothglut findet, wie BONSIGNAULT (156) gezeigt hat, die umgekehrte Reaction zwischen Chlorwasserstoff und Natriumsulfat statt.

Ferner erhält man Natriumsulfat bei der Darstellung von Salmiak durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfalt und Kochsalz; sowie bei der Fabrikation von Salpetersäuren aus Chilesalpeter durch Einwirkung von Schwefelsäure.

Aus einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium scheidet sich bei Abkühlung auf — 3° wasserhaltiges Natriumsulfat aus. Auch von dieser Reaction wird industrieller Gebrauch gemacht, besonders bei Verarbeitung der Meerwassermutterlaugen.

Noch bei manchen anderen industriellen Processen wird Natriumsulfat als Nebenprodukt gewonnen.

Das durch Entwässsern des wasserhaltigen Salzes gewonnene Natriumsulfat bildet ein weisses amorphes Pulver. In Krystallen kann man das wasserfreie Salz erhalten, wenn man die bei 33° gesättigte Lösung bis gegen 40° erhitzt, oder wenn man der kalten Lösung Aetznatron in grossem Ueberschuss zusetzt. Es bildet dann Thenardit-Krystalle, welche mit schwefelsaurem Silber isomorph sind.

Das Volumgewicht des Natriumsulfats beträgt nach QUINCKE 2·665 bei gewöhnlicher Temperatur, 2·104 bei seinem Schmelzpunkt; die Dichte des Thenardits ist 2·55 bis 2·75, der Härtegrad desselben liegt zwischen 2 und 3.

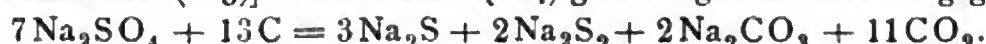
Das wasserfreie Natriumsulfat erwärmt sich beträchtlich in Berührung mit Wasser. Nach COPPET (175) nimmt diese Wärmeentwickelung mit der Temperatur zu; bei 90° steigt das Thermometer nach Berührung des Salzes mit Wasser auf 100·5°. BERTHELOT (158) hat gefunden, dass die Lösungswärme von 1 Mol. wasserfreiem Salz in 400 Mol. Wasser 0.780 Cal. bei 21·2° beträgt, bei 3° dagegen — 0·10 Cal. Die Temperatur, bei welcher Wärme weder entwickelt noch absorbirt wird, liegt bei 7°.

Die Lösung des Sulfats schmeckt salzig bitter; sie reagirt neutral. Das Maximum der Löslichkeit des wasserfreien Salzes liegt nach LÖWEL (159) bei 18°. Bringt man unterhalb dieser Temperatur die Lösung in Berührung mit einem Krystall des wasserfreien Salzes, so scheiden sich Krystalle des Hydrats $Na_2SO_4 + 7H_2O$ aus. Solche Lösungen sind in Bezug auf das gewöhnliche Hydrat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ übersättigt; es geht daraus hervor, dass das wasserfreie Sulfat eine grössere Löslichkeit besitzt als seine Hydrate. COPPET hat durch Lösen von wasserfreiem Salz, welches vorher auf über 33° erhitzt war, in kaltem Wasser Lösungen bereitet, welche 5 mal mehr wasserfreies Sulfat enthielten, als die bei derselben Temperatur in Bezug auf das Hydrat mit 10 Mol. Wasser gesättigten. Da das unterhalb 33° getrocknete Salz diese Erscheinung nicht zeigt, so schliesst DE COPPET, dass das wasserfreie Sulfat in zwei Modificationen existire. Nach GERNEZ (160) rührt allerdings die Krystallisation der übersättigten Lösung in Berührung mit wasserfreiem Salz in diesem Fall daher, dass kleine Theilchen nicht entwässerten Hydrats zugegen sind.

Die Bildungswärme des wasserfreien Sulfats (Na_2, S, O_4) beträgt für den festen Zustand 328·1 Cal., für den gelösten 329·07 Cal., die Neutralisationswärme

($2NaHO, H_2SO_4$) in gelöstem Zustande 31·38 Cal. Das wasserfreie Natriumsulfat schmilzt bei starker Rothglut und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch blättrigen Masse vom Vol.-Gew. 2·6313 (Karsten). Nach Bousingault (156) ist das Salz in äusserst hoher Temperatur flüchtig, aber weniger als das Kaliumsulfat.

Beim Glühen mit Kohle unter Luftabschluss entsteht eine fleischfarbene Masse von Natriumsulfid, die nach Gay-Lussac (161) stets etwas Polysulfid enthält. Dabei entwickelt sich nur Kohlensäure ohne Beimischung von Kohlenoxyd [Unger (162), Scheurer-Kestner (163)]. Stromeyer (164) giebt folgende Zersetzungsgleichung:

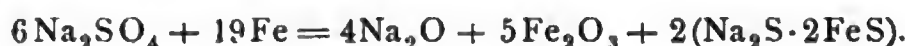


$$7Na_2SO_4 + 13C = 3Na_2S + 2Na_2S_2 + 2Na_2CO_3 + 11CO_2.$$

Bei Rothglut wird das Sulfat durch Kohlenoxyd noch nicht reducirt.

Chlorwasserstoff greift das Sulfat in der Kälte nicht an, verwandelt es beim Glühen aber in Chlornatrium [Bousingault (136)].

Kohlensaurer Kalk zersetzt es auch beim Glühen nicht [Scheurer-Kestner (163)]. Beim Glühen eines Gemisches von Sulfat und Thonerde im Wasserdampfstrome entweicht schweflige Säure, und Natriumaluminat bleibt zurück. In Gegenwart von Kohle wird die Bildung des letzteren erleichtert [Tilghman, Wagner (165)]. Durch Glühen im Gemisch mit Kieselsäure und Kohle wird das Sulfat in Natriumsilicat umgesetzt (Buchner). Beim Glühen mit Eisenoxyd wird schweflige Säure entwickelt; die Schmelze, Natriumferrat, zersetzt sich mit Wasser in Eisenoxyd und Natronhydrat. Beim Schmelzen des Sulfats mit metallischem Eisen entsteht nach Stromeyer ein Gemisch von Eisenoxyd, Natron und Natrium-Eisensulfid:



$$6Na_2SO_4 + 19Fe = 4Na_2O + 5Fe_2O_3 + 2(Na_2S \cdot 2FeS).$$

Beim Erhitzen von Natriumsulfat mit Chlorammonium entsteht in geringer Menge Chlornatrium [Nicholson (166)].

Wenn eine wässrige Sulfatlösung mit Salzsäure versetzt wird, so vertheilt sich die Basis auf beide Säuren, indem Chlornatrium und Natriumbisulfat entstehen (Berthelot, Thomsen).

Beim Eindampfen eines Lösungsgemisches von Natriumsulfat und Chlorkalium krystallisirt Kaliumsulfat aus.

Durch Kochen der Sulfatlösung mit Bariumcarbonat tritt theilweise eine Umsetzung ein, bis, da auch die umgekehrte Reaction stattfindet, ein Gleichgewichtszustand sich ergiebt.

Schele, Gren u. a. haben angegeben, dass eine Natriumsulfatlösung durch Kochen mit Kalkmilch theilweise caustificirt wird. Nach Scheurer-Kestner findet diese Reaktion selbst bei grossem Ueberschuss an Kalk nur in minimaler Weise statt. Mehr Aetznatron wird erhalten, wie Tessié du Motay angiebt, wenn man unter starkem Druck arbeitet.

Gewässertes Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 7H_2O$. Löwel (159) giebt folgendes Verfahren zur Darstellung dieses Salzes an. Man löst 22 Thle. Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in 10 Thln. Wasser, erhitzt zum Kochen und verschliesst die Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in welchem zwei enge, abwärts gebogene Glasröhren stecken. Man läst erkalten, taucht dann das Ende der einen Röhre in 36 grädigen Spiritus, der vorher auf 40° erwärmt ist, und saugt an der andern Röhre. Die Flasche füllt sich mit dem Spiritus an, der über der dichteren Lösung eine Schicht bildet. Indem der Spiritus der Salzlösung Wasser entzieht, scheiden sich allmählich grosse, durchsichtige, rhombische oder tetragonale Krystalle des Salzes $Na_2SO_4 + 7H_2O$ aus, die man rasch durch Pressen zwischen Fliess-

papier abtrocknet. An der Luft werden dieselben rasch trübe, indem sie sich in das Hydrat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ verwandeln. Selbst unter verdünntem Alkohol lassen sie sich nicht lange aufbewahren, da durch den athmosphärischen Staub Spuren des zehnfach gewässerten Salzes in die Flüssigkeit kommen und die Umwandlung bewirken, welche von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet ist.

Nach LÖWEL ist die Löslichkeit dieses Hydrats zwischen den Temperaturen 0 und 26° viel grösser, als die des zehnfach gewässerten Salzes. Bei 27° ist ein Löslichkeitsmaximum. Die Lösung enthält dann 56§ wasserfreies Salz, gerade so viel, wie die bei 34—36° gesättigte Lösung des Salzes $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Die zu der bei 27° gesättigten Lösung hinzugefügten Krystalle des Salzes mit $7H_2O$ können sich nicht lösen, sie verflüssigen sich in ihrem Krystallwasser und scheiden dann Krystalle des wasserfreien Salzes aus. Diese Verwandlung tritt rasch bei 30—32° ein. Es scheidet sich wasserfreies Salz aus, bis die Lösung eine Concentration seigt, welche für die betreffende Temperatur dem wasserfreien Salz entspricht. Das Hydrat mit $7H_2O$ kann übersättigte Lösungen bilden, wenn auch weniger leicht als das zehnfach gewässerte Salz; nur in Berührung mit einem Krystall tritt rasch die Krystallisation der gesättigten Lösung ein.

Gewässertes Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Dies Salz ist das gewöhnliche Glaubersalz. Es scheidet sich immer aus, wenn man heiss gesättigte Natriumsulfatlösungen an der Luft bis mindestens gegen 32° erkalten lässt. Uebersättigte, bei Luftabschluss bis auf 0° abgekühlte Lösungen bilden sofort eine Krystallmasse, sobald ein Krystall $Na_2SO_4 + 10H_2O$ damit in Berührung kommt. Dabei wird so viel Wärme entwickelt, dass die Temperatur um 18° steigen kann.

Das Glaubersalz bildet grosse, farblose, oft gestreifte monokline Säulen. Ihr Vol.-Gew. ist 1·460 (STOLBA), 1·465 (SCHIFF), 1·469 PLAYFAIR und JOULE), 1·455 bei 26·5° (FAVRE und VALSON). Die Krystalle verwitttern an der Luft, indem sie ihr gesammtes Krystallwasser verliren. Sie schmelzen bei 33° in ihrem Krystallwasser; dabei scheidet sich ein Theil des Salzes wasserfrei aus.

Schon GAY-LUSSAC hat festgestellt, dass die Löslichkeit des Natriumsulfats in Wasser bis 33° zunimmt, dann bis 103.17° abnimmt, wo dieselbe nahezu gleich der bei 30·5° ist. LÖWEL hat dies im allgemeinen bestätigt. Nach ihm liegt das Löslichkeitsmaximum zwischen 33 und 34°; die Lösung enthält alsdann 55 Thle. wasserfreies Sulfat auf 100 Thle. Wasser. Wenn eine solche Lösung in Berührung mit 10fach gewässerten Krystallen ist, so verflüssigen sich diese, und ein Theil des Sulfats scheidet sich wasserfrei aus, so dass die Lösung ihre Concentration beibehält. Wenn das Hydrat vollständig verschwunden ist, so dauert die Ausscheidung des wasserfreien Salzes noch fort, bis die Lösung 49·53 Thle. Na_2SO_4 auf 100 Thle. Wasser enthält, was genau dem Gehalt einer bei 34° gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes entspricht.

So lange das Hydrat $Na_2SO_4 + 10H_2O$ existirt, nimmt die Löslichkeit des Natriumsufats zu bis 34°. Dann verwandelt sich das Hydrat in das wasserfreie Salz, dessen Löslichkeit mit der Temperaturabnahme vom Siedepunkt der Salzlösung, 103·4°, bis zu 18° zunimmt; bei letzerer Temperatur bildet sich das Hydrat $Na_2SO_4 + 7H_2O$. Das Natriumsulfat zeigt also drei Löslichkeitsmaxima, eins bei 34°, entsprechend dem Hydrat $Na_2SO_4 + 10H_2O$, eins bei 26—27°, entsprechend dem Hydrat $Na_2SO_4 + 7H_2O$, eins zwischen 17° und 18°, entsprechend dem wasserfreien Salz. Der Gehalt der Lösungen an Na_2SO_4 bei diesen drei Temperaturen ist ungefähr der gleiche. Folgende Tabelle von LÖWEL bringt nähere Daten über diese Verhältnisse. 100 Thle. Wasser enthalten in gesättigter Lösung;

Temperatur	Wasserfreies Salz		Krystalle mit 10 aq.		Krystalle mit 7 aq.		
	Na_2SO_4 Proc.	Na_2SO_4 + 10 aq. Proc.	Na_2SO_4 Proc.	Na_2SO_4 + 10 aq. Proc.	Proc. Na_2SO_4	Na_2SO_4 + 7 aq. Proc.	Na_2SO_4 + 10 aq. Proc.
0°	—	—	5·02	12·16	19·62	44·84	59·23
10	—	—	9·00	23·04	30·49	78·90	112·73
15	—	—	13·20	35·96	37·43	105·79	161·57
18	53·25	371·97	16·80	48·41	41·63	124·59	200·00
20	52·76	361·51	19·40	58·35	44·73	140·01	234·40
25	51·53	337·16	28·00	98·48	52·94	188·46	365·28
26	51·31	333·06	30·00	109·81	54·97	202·61	411·45
30	50·37	316·19	40·00	184·09			
33	49·71	305·06	50·76	323·13			
34	49·53	302·07	55·00	412·22			
40·15	48·78	290·00					
45·04	47·81	275·34					
50·40	46·82	261·36					
59·79	45·42	242·89					
70·61	44·35	229·87					
84·42	42·96	213·98					
103·17	42·65	210·67					

Als Siedepunkt der gesättigten Lösung wird von LÖWEL 103·17°, von MULDER 103·5°, von KREMERS 105° angegeben.

Beim Lösen von Glaubersalz in Wasser wird viel Wärme gebunden. Die Lösungswärme von 1 Mol. in 400 Mol. Wasser beträgt —18·76 Cal., die Temperaturerniedrigung ist noch beträchtlicher, wenn man Glaubersalz in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst. Eine Kältemischung von 5 Thln. Glaubersalz und 4 Thln. Schwefelsäure bringt eine Temperaturabnahme von +10 bis —16°, eine solche von 8 Thln. Glaubersalz und 5 Thln. Salzsäure von +10 bis —17° hervor.

Der Gefrierpunkt der Natriumsulfatlösungen wird nach RÜDORFF (136) für je 1 Grm. Na_2SO_4 in 100 Cbm. Wasser um 0·297° erniedrigt. DE COPPET giebt den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung zu —1·25° an. Dabei erfolgt reines salzfreies Eis, wenn keine Fremdkörper von aussen in die Lösung gelangen.

Die Volumengewichte der Natriumsulfatlösungen bei 19° zeigt folgende Tabelle:

Vol.-Gew.	Proc. Na_2SO_4 + 10 Aq.	Proc. Na_2SO_4	Vol.-Gew.	Proc. Na_2SO_4 + 10 Aq.	Proc. Na_2SO_4
1·0040	1	1·441	1·0642	16	7·056
1·0079	2	1·881	1·0683	17	7·497
1·0118	3	1·323	1·0725	18	7·938
1·0158	4	1·764	1·0766	19	8·379
1·0198	5	2·205	1·0807	20	8·820
1·0238	6	2·646	1·0849	21	9·261
1·0278	7	3·087	1·0890	22	9·702
1·0318	8	3·528	1·0931	23	10·143
1·0358	9	3·969	1·0973	24	10·584
1·0398	10	4·410	1·1015	25	11·025
1·0439	11	4·851	1·1057	26	11·466
1·0479	12	5·292	1·1100	27	11·907
1·0520	13	5·373	1·1142	28	12·348
1·0560	14	6·174	1·1184	29	12·789
1·0601	15	6·615	1·1226	30	13·230

Das Natriumsulfat ist in absolutem Alkohol unlöslich, in wässrigem um so löslicher, je mehr Wasser zugegen ist. Alkohol vom Vol.-Gew. 0·976 löst 14.35 %, von 0·972 löst 5·6 %, von 0·939 löst 1·3 %.

Aus einer übersättigten wässrigen Natriumsulfatlösung werden durch Alkohol Krystalle von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ gefällt, nur unter gewissen Umständen solche des Hydrats $Na_2SO_4 + 7H_2O$ (s. oben).

Trinatriumdisulfat, $Na_3H(SO_4)_2$, krystallisirt nach MITSCHERLICH aus einer Natriumsulfatlösung, der man halb so viel Schwefelsäure zugesetzt hat, als zur Umwandlung in saures Salz erforderlich ist. Nach MARIGNAC bildet es die aus einer Lösung von Natriumsulfat sich zuerst ausscheidenden Krystalle. Es stellt glänzende, kleine, schiefe, rhombische Krystalle dar, die an der Luft unveränderlich sind. H. ROSE (168) erhielt bei der Umkrystallisation von Natriumbisulfat das Salz $Na_3H(SO_4)_2 + H_2O$ in grossen Prismen.

Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7$. Dies Salz entsteht zugleich mit neutralem Sulfat beim Glühen des Natriumbisulfats, sowie nach ROSENSTIEHL, wenn man Schwefelsäureanhydrid auf gepulvertes Kochsalz einwirken lässt, neben Pyrosulfurylchlorid. Aus heissen Lösungen des neutralen Sulfats in rauchender Schwefelsäure scheidet sich ein Gemisch von Natriumpyrosulfat und -bisulfat ab. Beim Glühen zersetzt sich das Pyrosulfat in neutrales Natriumsulfat und Schwefelsäureanhydrid.

Natriumbisulfat, saures schwefelsaures Natrium, $NaHSO_4$. Zu seiner Darstellung giesst man nach BERZELIUS 7 Thle. Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1·85 auf 10 Thle. wasserfreies neutrales Sulfat und erhitzt gelinde, bis unter Entweichen von Wasserdämpfen die Masse in ruhigen feurigen Fluss geräth. Löst man die erkaltete Masse in heissem Wasser, oder verdampft man die Lösung von Natriumsulfat in verdünnter Schwefelsäure bei 50°, so entstehen nach MARIGNAC grosse trikline Prismen des Hydrates $NaHSO_4 + H_2O$. MITSCHERLICH und H. ROSE erhielten das einfach gewässerte Salz in grossen monoklinen Prismen.

Viertelgesättigtes schwefelsaures Natrium, Natriumquadrisulfat, $NaH_3(SO_4)_2$, entsteht nach SCHULTZ-SELLACK (146) in langen, bei 100° schmelzenden Prismen, wenn man eine Lösung von 1 Thl. Natriumsulfat in nicht ganz 7 Thl. Schwefelsäure durch Abkühlung zur Krystallisation bringt.

Das Hydrat $NaH_3(SO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ bildet zerfliessliche Prismen, welche bei 90° schmelzen und bei 220° ihr Krystallwasser verlieren. Nach LESCOEUR (109) entsteht dies Hydrat durch Lösen von 1 Thl. Natriumsulfat in 3 Thln. Schwefelsäure.

Natiium-Trikaliumsulfat, $NaK_3(SO_4)_2$, scheidet sich aus den Mutterlaugen von der Gewinnung der natürlichen Soda aus. Es bildet hexagonale Tafeln vom Vol.-Gew. 2·268 bei 15°, 2·671 in geschmolzenem Zustande; es ist leichter schmelzbar als Kaliumsulfat. 100 Thle Wasser lösen 40 Thle. des Doppelsalzes bei 103·5° (KARSTEN). Wenn die Krystallisation bei 38° erfolgt, so findet eine Lichtentwicklung statt. Diese tritt auch ein, wenn man die concentrirte Mutterlauge siedend auf Krystalle des Salzes giesst, und mit einem Glastabe umrührt. Die Erscheinung tritt nicht ein, wenn man das Salz zum zweiten Male krystallisirt.

v. HAUER und H. ROSE haben das Salz in Rhomboëdern krystallisirt erhalten durch Lösen eines Gemisches von 2 Mol. Natriumsulfat und 3 Mol. Kaliumsulfat. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich erst Kaliumsulfat, dann das Doppelsalz aus.

SACCHI hat durch Lösen von 100 Thln. Kaliumsulfat und 50 bis 200 Thln.

Natriumsulfat hexagonale und rhombische Krystalle mit verschiedenem Natriumsulfatgehalt erhalten.

Natrium-Pentakaliumsulfat, $NaK_5(SO_4)_3$, hat GLADSTONE durch Schmelzen eines Gemisches von Kaliumsulfat mit Chlornatrium dargestellt. Es bildet sechsseitige, in Pyramiden endigende Prismen.

Natrium-Ammoniumsulfat, $Na(NH_4)SO_4 + 2H_2O$. Ein Gemisch von Glaubersalz und Chlorammonium zerfliesst alsbald. Unter Temperaturabnahme nimmt das Volumen der Masse zu und bildet einen Krystallbrei von Chlornatrium und dem Doppelsalz. Nach SCHIFF entsteht das Doppelsalz durch Zusammenreiben von Kochsalz mit Ammoniumsulfat und wenig Wasser unter Wärmeentwickelung. Dasselbe bildet kleine hexagonale Prismen vom Vol. Gew. 1.63. Ueber Schwefelsäure verlieren sie Wasser und nehmen solches aus der Luft wieder auf. 100 Thle. Wasser lösen 46.6 Thle. Doppelsalz bei 15°.

Natrium-Lithiumsulfat. Aus einer Lösung gleicher Molecule Natriumsulfat und Lithiumsulfat hat RAMMELSBERG (171) die Doppelsalze $Na_3Li(SO_4)_2 + 6H_2O$, ferner $Na_4Li_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ und $Na_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$ dargestellt. TROOST hat diese Salze nicht erhalten können. WYROUBOFF (192) giebt an, durch Verdampfen der gemischten Lösungen das Salz $NaLiSO_4$ in Krystallen erhalten zu haben. Ebenso SCACCHI (193).

Natrium-Calciumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$, kommt mineralisch als Glauberit im Steinsalz, besonders bei Villa Rubia in Spanien vor, im monoklinischen System krystallisirend.

Wenn man 1 Thl. gefällten Gips mit 50 Thln. Glaubersalzkrystallen und 25 Thln. Wasser oder mit einer kalt gesättigten Lösung von Glaubersalz in einer Mischung von 1 Thl. Vitriolöl mit 2 Thln. Wasser behandelt, so bilden sich beim Erwärmen auf 80° prismatische Nadeln des Hydrats $2Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 + 2H_2O$ [FRITZSCHE (170)]. Bei weiterem Erhitzen gehen diese in mikroskopische Glauberitkrystalle über, welche sich rasch absetzen. Bei Anwendung von mehr Wasser wird der Gips erst beim Kochen und dann gleich in Glauberit umgewandelt.

Natrium-Magnesiumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, bildet hexagonale Prismen, die in 3 Thln. Wasser löslich sind. Die Krystalle verlieren ihr Wasser, ohne zu schmelzen. Der bei Ischl vorkommende Blödit bildet rothe Krystallaggregate und ist im wesentlichen $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 5H_2O$.

Natrium-Berylliumsulfat, $3BeSO_4 \cdot 2Na_2SO_4 + 12H_3O$, krystallisirt aus der stark eingedampften Lösung beider Sulfate in luftbeständigen Nadeln.

Natrium-Aluminiumsufat, Natronalaun, $Al_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 24H_2O$. Dies Salz erhält man durch Krystallisation des Lösungsgemisches beider Componenten, wobei die Temperatur 40—50° nicht übersteigen darf. Die Krystalle haben die Form des Kalialauns; an der Luft verwittern sie und zerfallen in Staub; ihr Vol.-Gew. ist 1·567 (BUIGNET), 100 Thl. Wasser von 17° lösen 110 Thle. des Alauns. Wegen dieser grossen Löslichkeit kann man ihn bei Verwendung natürlicher eisenhaltiger Rohmaterialien durch Krystallisation nicht von Eisensulfat trennen. Deshalb und wegen seiner grösseren Beständigkeit stellt man im Grossen Kalialaun dar. In absolutem Alkohol ist der Natronalaun unlöslich. Ein Mineral, welches wesentlich aus wasserhaltigem Natrium-Aluminiumsulfat besteht, der Mendozit, kommt bei Mendoza in den Anden in feinen, weissen Nadeln vor.

Natrium-Ceriumsulfat, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 2H_2O$, scheidet sich als weisses krystallinisches Pulver aus dem Lösungsgemisch der Einzelsalze bei

mässigem Erwärmen aus. Das weisse Krystallpulver ist in reinem Wasser wenig löslich, unlöslich in Natriumsulfatlösung (JOLIN).

Natrium-Didymsulfat, $Di_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 2H_2O$. Weisses Pulver, das sich nach MARIGNAC (198) in 200 Thln. Wasser löst.

Natrium-Lanthansulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 3H_2O$, weisses, amorphes, in Wasser wenig lösliches Pulver.

Natrium-Indiumsulfat, $In_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 8H_2O$, nach RÖSSLER (199) als weisses Pulver aus dem Lösungsgemisch erhältlich. In der Siedehitze entsteht das Salz $2In_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 + 6H_2O$.

Natrium-Ferrosulfat, $Na_2SO_4 \cdot FeSO_4 + 4H_2O$, wird durch Krystallisation aus dem Lösungsgemisch der Einzelsalze bei Temperaturen über 35° in monoklinischen Krystallen erhalten. Nach BILTZ (144) kann man auch das Lösungsgemisch mit ½ Proc. Shcwefelsäure versetzen.

Natrium-Ferrisulfat. Ein in Wasser unlösliches Salz von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 \cdot 4Fe_2(SO_4) + 9H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Schwefeleisen auf Natriumalaun.

Natrium-Manganosulfat, $Na_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 4H_2O$. GEIGER (196) hat dies Salz aus dem Rückstand von der Chlorbereitung mittelst Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure erhalten durch Lösen desselben in Wasser, Eindampfen der Lösung, bis Natriumsulfat auskrystallisirt, und jahrelanges Stehenlassen der Mutterlauge an einem kühlen Orte. Es bildet blassrosenrothe, schiefe rhombische Säulen, nach MARIGNAC (197) kleine, hellrothe Tafeln der monoklinischen Systeme. Beim Erhitzen bläht das Salz sich auf und schmilzt bei dunkler Rothgluth. Es löst sich in 1·2 Thln. heissem Wasser.

Aus der Mutterlauge von der Krystallisation des vorigen Salzes scheidet sich das Doppelsulfat $Na_2SO_4 \cdot MnSO_4 + 2H_2O$ ab, welches durchsichtige blassgelbe schiefe rhombische Säulen bildet, die an feuchter Luft zerfliessen. MARIGNAC beschreibt kleine glänzende Krystalle, wahrscheinlich dem triklinischen System angehörig.

Natrium-Chromisulfat, Natron-Chromalaun, $Na_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Wenn ein Gemisch von 2 Thln. Natriumbichromat und 3 Thln. Vitriolöl allmählich mit Alkohol versetzt wird, so wird dieser sofort zu Aldehyd oxydirt, und nach längerem Stehen scheidet sich der Alaun in warzenförmigen Aggregaten ab. Das Salz krystallisirt indessen sehr schwierig, am besten durch Verdunsten der Lösung im Vacuum. Das Doppelsulfat verliert 16 Mol. Wasser bei 100°; verwittert an der Luft ziemlich rasch.

Ein Doppelsulfat $3Na_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3$ wird wie das entsprechende Kalisalz nach dem von WERNICKE sowie von ETARD angegebenen Verfahren dargestellt und zeigt die Eigenschaften desselben (vergl. Bd. V, pag. 445)].

Natrium-Cadmiumsulfat, $Na_2SO_4 \cdot CdSO_4 + 2H_2O$. Das Lösungsgemisch beider Sulfate kann nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden. In Gegenwart von etwas freier Schwefelsäure bilden sich kleine blumenkohlartige Krystallaggregate von obiger Zusammensetzung [VON BAUER (195)].

Natrium-Kupfersulfat, $Na_2SO_4 \cdot CuSO_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus dem Lösungsgemisch beider Sulfate. Nach GRAHAM kann man auch Natriumbisulfat anwenden. Das Doppelsulfat verliert leicht sein Krystallwasser und schmilzt in der Glühhitze. In Lösung zersetzt es sich zu einem Gemisch von Kupfersulfat und Glaubersalz.

Natrium-Bleisulfat. Gleiche Moleküle Bleisulfat und Natriumsulfat schmelzen

zu einer leicht beweglichen klaren Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten zu einer undurchsichtigen amorphen Masse erstarrt [BERTHIER (200)].

Natriumthiosulfat (auch unterschwefligsaures Natron und Natriumhyposulfit genannt), $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.

Dies Salz entsteht, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel längere Zeit kocht. Die filtrirte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. Wenn man statt des Natriumsulfits Natriumbisulfit verwendet, so entsteht wesentlich Natriumsulfat.

Das Salz entsteht ferner, wenn man Schwefligsäuregas in die Lösung von Natriumpolysulfid bis zur Entfärbung einleitet; ferner wenn das durch Reduction von Natriumsulfat mittelst Kohle erhaltene Natriummonosulfid nach dem Anfeuchten in dünner Schicht der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird. WALCHNER (204) empfiehlt, ein Gemisch von 32 Thln. Rohsoda und 10 Thln. Schwefel mässig zu glühen, das entstandene Sulfid in Wasser zu lösen und die Lösung mit Schwefel zu digeriren.

In industriellem Maassstabe stellt man das Thiosulfat dar, indem man schweflige Säure auf in Wassser suspendirten Sodarückstand einwirken lässt, wobei zunächst das Schwefelcalcium desselben in Calciumthiosulfat umgewandelt wird. Die abdecantirte Lösung des letztern wird durch Natriumsulfat zersetzt. Die aus dem Filtrat vom ausgefallenen Gips durch Abdampfen erhaltenen Krystalle von Natriumthiosulfat sind gelb und müssen umkrystallisirt werden.

Das Natriumthiosulfat bildet grosse monokline Prismen, die an der Luft veränderlich sind. Ihr Volumgewicht ist nach BUIGNET 1·672, nach SCHIFF 1·734, nach H. KOPP 1·736 (geschmolzen und wieder erkaltet). Beim Schmelzen erfährt das Salz eine Volumvermehrung von 5 Procent. Das Schmelzen in Krystallwasser tritt bei 45° (KOPP), bei 48° nach DEBRAY (auch KREMERS) ein. In der trocknen Luftleere verlieren die Krystalle schon bei gewöhnlicher Temperatur ihr Wasser.

Das Natriumthiosulfalt löst sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung. Nach [RÜDORFF (203)] wird durch Lösen von 110 Thln. Salz in 100 Thln. Wasser von 10° die Temperatur um 18·7° erniedrigt.

Die Lösungswärme beträgt nach BERTHELOT — 5·8 Cal. Nach KREMERS (206) lösen 100 Thle. Wasser.

bei 0°	. . . . 49·75	Thle.	wasserfreies Salz
„ 20°	. . . . 69·44	„	„ „
„ 40°	. . . . 104.16	„	„ „
„ 60°	. . . . 192·30	„	„ „

H. SCHIFF (207) giebt an, dass eine wässrige Lösung, die bei 19·5° gesättigt ist, 63·5 Proc. gewässertes oder 45·8 wasserfreies Thiosulfat enthält und das Vol.-Gew. 1·3875 besitzt; d. h. 100 Thle. Wasser können bei 19·5° 171 Thle. gewässertes oder 108·9 Thle. wasserfreies Salz lösen. Diese ganz abweichende Löslichkeitszahl deutet auf eine übersättigte Lösung. Die Erscheinung der Uebersättigung tritt bei den Lösungen des Natriumthiosulfats überhaupt sehr leicht und deutlich auf. KREMERS hat bis zu 217·4 Thln. getrocknetes Salz in 100 Thln. Wasser lösen können. Nach BAUMHAUER (208) kann eine solche Lösung bis auf — 10° abgekühlt werden, ohne fest zu werden. Wird aber ein Krystall der des gewässerten Salzes hineingebracht, so tritt sofort Krystallisation ein unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Die Temperaturerhöhung steigt aber nie bis zu dem Schmelzpunkt des Salzes [PARMENTIER und AMAT (209)].

Die Volumgewichte von Natriumthiosulfatlösungen bei 19° werden von H. SCHIFF folgendermaassen angegeben.

Vol. Gew.	Proc. $Na_2S_2O_3 + 5aq$	Proc. $Na_2S_2O_3$	Vol.-Gew.	Proc. $Na_2S_2O_3 + 5aq$	Proc. $Na_2S_2O_3$	Vol.-Gew.	Proc. $Na_2S_2O_3 + 5aq$	Proc. $Na_2S_2O_3$
1·0052	1	0·637	1·0975	18	11·476	1·1986	35	22·298
1·0105	2	1·274	1·1031	19	12·105	1·2048	36	22·935
1·0158	3	1·911	1·1087	20	12·742	1·2110	37	23·572
1·0211	4	2·584	1·1145	21	13·379	1·2172	38	24·209
1·0264	5	3·185	1·1204	22	14·016	1·2234	39	24-846
1·0317	6	3·822	1·1263	23	14·653	1·2297	40	25·484
1·0370	7	4·459	1·1322	24	15·290	1·2362	41	26·121
1·0423	8	5·096	1·1381	25	15·927	1·2427	42	26·758
1·0476	9	5·733	1·1440	26	16·564	1·2492	43	27·395
1·0529	10	6·371	1·1499	27	17·201	1·2558	44	28·032
1·0584	11	7·008	1·1558	28	17·838	1·2624	45	28·669
1·0639	12	7·645	1·1617	29	18·475	1·2690	46	29·306
1·0695	13	8·282	1·1676	30	19·113	1·2756	47	29·943
1·0751	14	8·919	1·1738	31	19·750	1·2822	48	30·580
1·0807	15	9·556	1·1800	32	20·387	1·2888	49	31·218
1·0863	16	10·193	1·1862	33	21·024	1·2954	50	31·855
1·0919	17	10·830	1·1924	34	21·661			

In Alkohol ist das Natriumthiosulfat unlöslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich nach und nach zu Sulfit unter Abscheidung von Schwefel; bei Zutritt von Luft wird das Sulfit zu Sulfat oxydirt.

Das Natriumthiosulfat ist bei 215° völlig wasserfrei; von 220° ab zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefel. Bei 400° entweichen Schwefeldämpfe, und es entsteht ein schwarzes Liquidum, welches nach dem Erkalten eine gelbe Masse, ein Gemisch von Natriumpentasulfid und Natriumsulfat bildet. Bei höherer Temperatur wird das Pentasulfid, indem Schwefel sublimirt, in Natriummonosulfid umgewandelt, so dass die völlige Zersetzung durch die Gleichung ausgedrückt wird: $4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S + S_4$.

Die wässrige Lösung des Natriumthiosulfats zersetzt beim Sieden die Thonerdesalze; es entweicht schweflige Säure, Thonerde und Schwefel scheiden sich ab (Chancel):



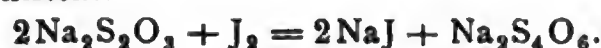
$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2S_2O_3 = Al_2O_3 + 3S + 3SO_2 + 3Na_2SO_4.$$

Beim Erhitzen derselben mit Eisensalzen unter Druck auf 130—140° werden diese in Sulfid umgewandelt (Wolcott Gibbs).

Aus siedenden Kupfersalzlösungen wird durch das Thiosulfat Kupfersulfür gefällt. Ebenso verhält es sich gegen Nickel- und Kobaltlösung; Zinklösungen werden nur unvollständig und erst bei 120° gefällt.

Natriumsulfatlösung löst die Jodide des Bleis, Quecksilbers und Silbers, indem Doppelsalze entstehen, ferner auch Bleisulfat, so dass letzteres durch die gewöhnlichen Mittel nicht gefällt werden kann [Field (211)]. Mit Calciumsulfat entsteht ein lösliches Natrium-Calciumthiosulfat.

Wichtig ist die lösende Wirkung des Natriumthiosulfats auf Jod, wobei Natriumtetrathionat entsteht:

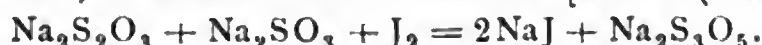


$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Eine alkoholische Jodlösung, bezw. eine durch Jodstärkemehl blau gefärbte Flüssigkeit wird durch Nariumthiosulfat sofort entfärbt. Diese Reaction bildet

die Grundlage einer der am häufigsten benutzten und genauesten Methoden der Maassanalyse, die wir BUNSEN verdanken.

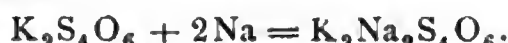
Wenn man Jod in die Lösung äquivalenter Mengen Natriumthiosulfat und Natriumsulfit einführt, so entsteht Natriumtrithionat [SPRING (212)]:



$$Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_3O_5.$$

Wenn übersättigte Lösungen von Natriumthiosulfat in einer Kältemischung unter Abschluss der Luft abgekühlt werden, so krystalisirt eine dimorphe Form des Salzes $NaS_2O_3 + 5H_2O$ aus, welche sehr feine centimeterlange Nadeln bildet [PARMENTIER und AMAT (209)]. Die dabei eintretende Temperaturerhöhung ist nicht so beträchtlich, wie bei Krystallisation der gewöhnlichen Form. Während das gewöhnliche Natriumthiosulfat bei 47·9° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der Nadeln bei 32°. Wird dieses schmelzende Salz mit einem Krystall der gewöhnlichen Form in Berührung gebracht, so verwandelt es sich in letzteres, wobei die Temperatur auf 47·9° steigt. Die Umwandlung der Nadeln in gewöhnliches Thiosulfat tritt auch schon an der Luft ein.

Natrium-Kaliumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3$. Dies Doppelsalz wurde von SPRING (212) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumtetrathionat erhalten.

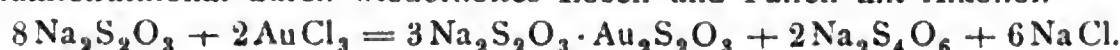


$$K_2S_4O_6 + 2Na = K_2Na_2S_4O_6.$$

Wenn das Natriumamalgam im Ueberschuss zugegen ist, so entsteht ein Gemenge von Doppelsulfiden und -sulfiten.

Natrium-Bleithiosulfat, $PbS_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$. Man vermischt Natriumthiosulfatlösung so lange mit Bleizucker, als sich das ausfallende Bleithiosulfat wieder auflöst und fällt aus dem Filtrat das Doppelsalz mit Alkohol. Auch Chlorblei löst sich in Natriumthiosulfat. Der nach einiger Zeit krystallinisch werdende Niederschlag löst sich wenig in Wasser, leicht in Natriumacetatlösung [LENZ (201)]. Beim Kochen der Lösung wird alles Blei als Schwefelblei gefällt [VOHL (202)].

Natrium-Aurothiosulfat, $3Na_2S_2O_3 \cdot Au_2S_2O_4 + 4H_2O$ stellt man durch sehr allmählichen Zusatz einer 2procentigen Goldchloridlösung zu einer Lösung der dreifachen Menge Natriumthiosulfat her. Nach jedem Zusatz muss man warten, bis die roth gewordene Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Man fällt dann das Salz mit Alkohol und entfernt das vorhandene Chlornatrium und Natriumtetrathionat durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Alkohol.



$$8Na_2S_2O_3 + 2AuCl_3 = 3Na_2S_2O_3 \cdot Au_2S_2O_3 + 2Na_2S_4O_6 + 6NaCl.$$

Das Salz krystallisirt in farblosen Nadeln, welche süss schmecken. In der Lösung ist das Salz weder durch Eisenvitriol noch durch Oxalsäure nachzuweisen. Andererseits bewirken Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure keine Abscheidung von Schwefel, so dass auch die Reaction auf Thioschwefelsäure ausbleibt.

Natriumhydrosulfit, unterschwefligsaures Natrium. BERTHOLLET hatte schon beobachtet, dass sich Eisen in wässriger schwefliger Säure ohne Gasentwickelung löse; dasselbe fanden FOURCROY und VAUQUELIN in Bezug auf Zinn und Zink. SCHÖNBEIN zeigte, dass die in Berührung mit Zink gelb werdende Lösung der schwefligen Säure Indigo und andere Farbstoffe mit Leichtigkeit entfärbte. Dass dies nicht die Folge einer Oxydation, sondern einer Reduction sei, wies SCHÜTZENBERGER (213) nach; er zeigte, dass ein neuer reducirender Körper entstanden sei, den er hydroschweflige Säure nannte und in Form des Natriumsalzes isolirte. Die hydroschweflige Säure ist einbasisch und hat die Zusammensetzung $SO\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$. Das Natriumsalz $NaSHO_2$ entsteht, wenn man eine

concentrirte Lösung von Natriumbisulfit in eine mit Zinkspähnen gefüllte Flasche giesst, diese verkorkt und zur Kühlhaltung in Wasser stellt. Ohne Wassersoffentwickelung löst sich ein Theil des Zinks, und nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle von Natrium-Zinksulfit in reichlicher Menge aus. Durch Eingiessen der überstehenden Flüssigkeit in starken Alkohol bei möglichstem Luftabschluss wird noch mehr von dem Doppelsalz ausgeschieden. Mit der klaren, alkoholischen Lösung werden neue Flaschen vollständig angefüllt, verkorkt und der Kälte ausgesetzt. Aus der Lösung scheidet sich alsdann ein Brei von Krystallnadeln des Natriumhydrosulfits aus. Dieselben müssen bei möglichstem Luftabschlus ausgepresst und getrocknet werden. Um noch anhaftendes Zinknatriumsulfit zu entfernen, werden die Krystalle in wenig Wasser gelöst, worauf das Doppelsalz mittelst Alkohol gefällt wird. Das Hydrosulfit bildet sich nach der Gleichung



$$3NaHSO_3 + Zn = NaSHO_2 + ZnSO_3 \cdot Na_2SO_3 + H_2O.$$

BERNTHSEN (214) nimmt die Zusammensetzung des hydroschwefligsauren (unterschwefligsauren) Natriums zu $NaSO_2$ oder $Na_2S_2O_4$ an. Dies Salz würde in folgender Reaction entstehen



$$4NaHSO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 \cdot Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Die Säure $S_2O_2(OH)_2$ würde zwischen der Thioschwefelsäure $S_2O(OH)_2$ und der pyroschwefligen Säure $S_2O_3(OH)_2$ stehen.

Das Natriumhydrosulfit bildet sich auch durch Elektrolyse der Natriumbisulfitlösungen. Der am negativen Pol auftretende Wasserstoff wird nicht frei sondern wird dazu verbraucht, dem Natriumsulfit ein Atom Sauerstoff zu entziehen

Das Natriumhydrosulfit ist in Wasser sehr löslich, in absolutem Alkolol unlöslich. An der Luft oxydirt es sich rasch, besonders in gelöstem Zuslande, zu Natriumbisulfit. Es ist ein höchst energisches Reductionsmittel und wird deshalb mit Vortheil in der Färberei und Kattundruckerei zu Reductionsbeizen und zur Herstellung von Indigoküpen benutzt. Eine Lösung von Indigblausulfosäure oder Lakmus wird sofort davon entfärbt. Es fällt die Metalle aus Silber- und Quecksilberlösungen und entfärbt Kaliumpermanganatlösung.

Natriumdithionat, unterschwefelsaures Natrium, $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$, wird durch Zersetzung einer Lösung von Barium- oder Mangandithionat mit kohlensaurem Natrium dargestellt. Die filtrirte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. Nach BUNTE (215) entsteht es aus Natrium-Aethylthiosulfat $Na(C_2H_5)S_2O_3$, wenn dieses Salz längere Zeit auf 100° erwärmt wird, wobei Aethylbisulfid abdestillirt.

Das Salz bildet grosse, glänzende, rhombische Prismen, unveränderlich an der Luft, vom Vol.-Gew. 2·189 (TOPSOE). Sie lösen sich in 2.1 Thl. siedendem Wasser. Die Lösung schmeckt stark bitter. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Natriumamalgam verursacht in den Lösungen des Hyposulfats die Bildung von Sulfit.

Es existirt noch ein zweites Hydrat, $Na_2S_2O_6 + 6H_2O$, welches aus der mit schwefliger Säure versetzten Lösung des vorigen Salzes bei etwa 5° krystallisirt. Es bildet grosse, dem gewöhnlichen Natriumphosphat ähnliche Krystalle. Bei mässiger Wärme verliert das Salz 4 Mol. Wasser, und es bleibt eine schwammige Masse des Hydrats $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$ [KRAUT (216)].

Natriumtrithionat, $Na_2S_3O_6$. Dies Salz entsteht nicht unter den Bedingungen wie das Kaliumsalz, RATHKE (217) hat es durch Mischen concentrirter Lösungen von Kaliumtrithionat und Nathriumbitartrat, Abkühlen der Flüssigkeit und Eindampfen der von dem auskrystallisirten sauren weinsauren Kalium getrennten Lösung im luftverdünnten Raum in Form eines weissen Pulvers erhalten, welches noch etwas Schwefel und Natriumsulfat enthielt. Nach KESSLER (218) ist das bei dieser Zersetzung entstehende Salz ein Gemisch von Natriumsulfat und -thiosulfat. Nach SPRING bildet es sich bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von gelösten äquivalenten Mengen Natriumsulfit und -thiosulfat.

Natrium-Bariumdithionat, $Na_2S_2O_6 \cdot BaS_2O_6 + 4H_2O$. Aus einem Lösungsgemisch

beider Salze scheidet sich zuerst das Bariumsalz, dann das Doppelsalz aus. Letzteres zerfällt beim Umkrystallisiren [KRAUT (219)].

Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat:



$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ;$$

ferner durch Oxydation von Natriumthiosulfat mittelst Eisenchlorid oder Goldchlorid oder Kupferchlorid:



$$2Na_2S_2O_3 + Fe_2Cl_6 = 2FeCl_6 + 2NaCl + Na_2S_4O_6;$$

weiter durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Natriumthiosulfat und Kaliumjodat:



$$6Na_2S_2O_3 + KJO_3 + 6HCl = KJ + 6NaCl + 3H_2O + 3Na_2S_4O_6.$$

Man kann das Salz nicht durch Sättigen von Tetrathionsäure mit Natriumcarbonat oder durch doppelte Zersetzung von Bleitetrathionat und Natriumsulfat darstellen; vielmehr entstehen dann Gemische von Schwefel, Natriumsulfit und -sulfat.

Das Natriumtetrathionat schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser, indem sich schweflige Säure entwickelt und Schwefel abgeschieden wird [KESSLER (218)]. Natriumamalgam führt es in Natriumthiosulfat über [SPRING (212)].

Natriumpentathionat, $Na_2S_5O_6$, findet sich in Lösung, wenn man Pentathionsäure mit Soda sättigt. Es kann nicht in festem Zustande dargestellt werden.

Natriumselenit, Na_2SeO_3. Man erhält das Salz in kleinen Krystallkörnern, wenn man die Lösung bei 60° verdampft (NILSSON). Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen gesättigter Lösungen erfolgt eine syrupartige Masse, aus welcher sich allmälig das Hydrat $Na_2SeO_3 + 5H_2O$ in feinen Nadeln oder grossen vierseitigen Prismen ausscheidet [NILSSON (220)].

Mononatriumselenit, $NaHSeO_3$, scheidet sich aus der stark eingedampften Lösung in der Kälte in gestreiften farblosen Prismen ab. Bei Einwirkung der Wärme giebt das Salz Wasser ab und schmilzt zu einem hellgelben Liquidum, welches beim Erkalten weiss und krystallinisch wird. Bei Rothglut geht selenige Säure fort, und es bleibt neutrales Salz zurück (BERZELIUS).

Ein Selenit, $2Na_2SeO_3 \cdot SeO_2$ oder $2NaHSeO_3 \cdot Na_2SeO_3$, hat SACC (221) durch Versetzen einer concentrirten Lösung von seleniger Säure mit Natriumcarbonat, Verdampfen der Lösung bis zur Syrupdicke und Stehenlassen im Vacuum in Form grosser Krystalle erhalten, die bei 90° trübe werden und sich rosa färben.

Mononatriumbiselenit, $NaHSeO_3 \cdot H_2SeO_3$, scheidet sich nach NILSSON aus einer Lösung von Mononatriumselenit in wässriger seleniger Säure bei freiwilliger Verdunstung derselben in Nadeln oder grossen Prismen aus. Es schmiltzt bei 100° unter Wasserabgabe.

Natriumseleniat, Na_2SeO_4, krystallisirt aus der wässrigen Lösungen, wenn dieselbe bei Temperaturen über 40° verdampft wird, in rhombischen Prismen, isomorph mit Natriumsulfat. Wie letzteres hat das Seleniat ein Löslichkeitsmaximum bei 33°.

Gewässertes Natriumseleniat, $Na_2SeO_4 + 10H_2O$ bildet grosse monokline Prismen, isomorph mit Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10H_2O$, vom Vol.-Gew. 1·544. Sie sind sehr löslich in Wasser und geben leicht übersättigte Lösungen bei Temperaturen unterhalb 40°.

Das Seleniat wird durch Sättigen von Säuren mit der Basis oder durch Verbrennung eines Gemisches von Selen und Natriumnitrat dargestellt.

Natrium-Didymseleniat, $DiSeO_4 \cdot Na_2SeO_4 + 2H_2O$. Amorphes, weisses Pulver, durch Verdunsten der gemischten Lösungen zu erhalten [CLEVE (222)].

Natrium-Ceriumseleniat, $CeSeO_4 \cdot Na_2SeO_4 + 5H_2O$. Kleine, farblose Krystalle, die bei 200° $4H_2O$ verlieren [JOLIN (223)].

Natrium-Lanthanseleniat, $La_2(SeO_4)_3 \cdot Na_2SeO_4 + 4H_2O$. Weisse, lösliche Krystallkrusten (CLEVE).

Natriumtellurit, Na_2TeO_3, wird durch Schmelzen äquivalenter Mengen von Natriumcarbonat und telluriger Säure erhalten. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem

Wasser. Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung grosse Krystalle eines gewässerten Salzes, die beim Trocknen verwittern.

Mononatriumtellurit, $NaHTeO_3$, entsteht wie das vorige Salz. Es ist leicht schmelzbar. Durch heisses Wasser wird es zersetzt, indem neutrales Tellurit in Lösung geht und das Salz $NaHTeO_3 \cdot H_2TeO_3 + H_2O$ sich ausscheidet. Dies bildet glänzende Schuppen, die von Wasser allmählich zersetzt werden zu neutralem Tellurit und telluriger Säure.

Natriumsulfotellurit, $Na_2TeS_3 \cdot 2Na_2S$, bildet eine gelbe Masse, die sich an der Luft rasch zersetzt, wenn man eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Natriumtellurit eindampft.

Natriumtellurat, Na_2TeO_4. Tellursäure löst sich in Natronlauge. Setzt man der Lösung Alkali in Ueberschuss zu und erwärmt gelinde, so scheidet sich das neutrale Tellurat in schwer löslichen kleinen Krystallen aus. Alkohol fällt aus der Mutterlauge das Hydrat $Na_2TeO_4 + 2H_2O$. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt es als gummiartige Masse, die beim Trocknen pulverig und wasserfrei wird. Durch Glühen wird das neutrale Tellurat völlig unlöslich in Wasser; die weisse Masse ist löslich in Salpetersäure.

Mononatriumtellurat, $NaHTeO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet sich durch Lösen von Tellursäure in Sodalösung und Versetzen der Lösung mit Essigsäure. Das ausfallende saure Salz löst sich wieder auf. Der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand von saurem Tellurat und Natriumacetat wird, um letzteres zu entfernen, mit 85grädigem Alkohol behandelt. Beim Eindampfen einer Lösung von 2 Aeq. Tellursäure und 1 Aeq. Soda scheidet sich das Salz als schwere ölige Schicht aus. Das saure Tellurat bildet ein weisses Pulver, das sich langsam in Wasser löst. Beim Verdampfen der Lösung erhält man es als gummiartige Masse. Beim Erhitzen wird es citrongelb und verwandelt sich in leicht lösliches neutrales Tellurat und unlösliches Mononatriumbitellurat, $NaHTeO_4 \cdot H_2TeO_4$. Dies gelbe Salz ist auch in starken Säuren und Alkalien unlöslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von telluriger Säure mit Kaliumchlorat. Ein lösliches Hydrat des Salzes entsteht durch Lösen eines Gemisches von 4 Aeq. Tellursäure und 1 Aeq. Natriumcarbonat in Wasser. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung scheidet es sich als gummiartige Masse aus, die beim Erhitzen undurchsichtig und milchweiss wird und dann nur theilweise in Wasser löslich ist. Dies weisse Pulver ist eine unlösliche Modification des Hydrats. Beim Glühen verliert es Wasser und wird zu gelbem wasserfreiem Bitellurat.

Natriumchromat, $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, entsteht durch Glühen von Chromeisenstein mit seinem halben Gewicht Natronhydrat und etwas Natriumnitrat. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus und lässt krystallisiren (Moser). Oder man glüht 1 Thl. Chromoxyd mit 2 Thln. Natriumnitrat, löst die Schmelze und dampft die Lösung ein (Kopp). Ferner erhält man das Salz durch Neutralisiren von Chromsäure mit kohlensaurem Natrium, oder indem man eine Lösung von Kaliumdichromat mit Natriumcarbonat sättigt und die Lösung bei 0° verdunsten lässt. Die Krystalle enthalten nach Johnson (224) kein Kalium.

Das Natriumchromat bildet citrongelbe, monokline Krystalle, die isomorph mit Glaubersalz sind. Das Vol.-Gew. ist nach Abbot (225) 2·72. Die Krystalle schmelzen schon in der Wärme der Hand; sie verwittern an kalter trockner Luft und zerfliessen in feuchter Luft [Kopp (226)]. In Alkohol werden sie in Folge von Wasserverlust trübe. In Wasser sind sie sehr leicht löslich. Wenn die Lösung bei über 30° eingedampft wird, so scheidet sie wasserfreies Salz aus (Kopp). Das Salz bildet erst bei über 30° übersättigte Lösungen [Scherbatscheff (227)].

Wird die übersättigte Lösung abgedampft oder mit wasserfreiem Salz in Berührung gebracht, so scheiden sich nach GERNEZ (226) Krystalle mit $4H_2O$ aus.

Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, wird nach SIEWERT (229) durch Auflösen des neutralen Salzes in viel überschüssiger Chromsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum erhalten. Neuerdings sucht man es an Stelle des theureren aber besser krystallisirenden Kaliumsalzes in der Technik zu verwenden und stellt es deshalb im Grossen dar. Nach GORMAN (230) wird ein Gemisch von 250 Thln. Chromeisenerz, 100 Thln. Natriumsulfat, 80 Thln. Kochsalz und 250 Thln. Kalkhydrat in einem Ofen mit auf 600 bis 800° überhitztem Wasserdampf behandelt, wobei sich Salzsäure und schweflige Säure entwickeln. Die neutrales Chromat enthaltende Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit so viel Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, dass sich Bichromat bilden kann. Die filtrirte Lösung wird eingedampft zur Auskrystallisation von Natriumsulfat und -chlorid; die Mutterlauge wird dann weiter, am besten im Vacuum eingedampft. Aehnlich arbeiten POTTER und HIGGIN (231) und Andere.

Das Natriumbichromat bildet hyacinthrothe dünne sechsseitige Säulen des triklinen Systems (MOSER). Dieselben verlieren schon bei 30° etwas, bei 110° alles Wasser und schmelzen bei noch höherer Temperatur. Sie sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Natrium-Kaliumchromat, $Na_2CrO_4 \cdot 3K_2CrO_4$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Kaliumbichromat und 1 Thl. Natriumcarbonat und Lösen der weissen Masse in heissem Wasser. Beim Erkalten der Lösung erfolgen unter Lichtentwicklung gelbe Krystalle von der Form des Kalimsulfats [H. ROSE 232)]. Nach v. HAUER krystallisiren aus einer Lösung von 3 Mol. Kaliumchromat und 1 Mol. Natriumchromat plattenförmige Krystalle. Krystalle des Doppelsulfats, $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, wachsen in der Lösung des Kalium-Natriumchromats weiter.

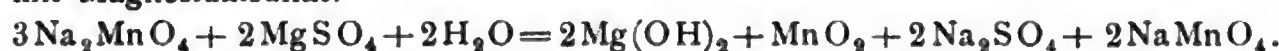
Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Kaliumchromat und Natriumsulfat entsteht eine Masse, aus deren Lösung in heissem Wasser beim Erkalten derselben unter starkem Leuchten gelbe, beim Erhitzen stark verknisternde Krystalle von der Form des Kaliumsulfats sich ausscheiden (H. ROSE).

Natriumchlorochromat, $KCrO_3Cl + H_2O$, oder $CrO_2(ONa)Cl + H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen einer heissen, mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von Natriumbichromat oder nach PRÄTORIUS (233) auf Zusatz der berechneten Menge Chlor-Chromsäure zu einer gesättigten Natriumcarbonatlösung. Orangerothe Prismen, die schon bei Handwärme im Krystallwasser schmelzen und sich bei 100° zersetzen.

Natriummanganat, $Na_2MnO_4 + 3H_2O$. Natriumcarbonat schmilzt mit Manganoxyden zu einer dunkelblaugrünen Masse zusammen. Auf diese Weise lassen sich vor dem Löthrohre Spuren von Mangan nachweisen. Beim Glühen von Braunstein mit dem gleichen Gewicht Natronhydrat unter Luftzutritt entsteht eine schwärzliche Masse, aus der Wasser das Manganat mit grüner Farbe löst. Nach WÖHLER (234) entsteht durch Glühen von Braunstein mit Natronsalpeter bei Luftabschluss kein Natriummanganat. TESSIÉ DU MOTAY und MARÉCHAL (235) haben im Grossen das Manganat durch Glühen von 2 Thln. Braunstein und 3 Thln. Natriumcarbonat im Luftstrome dargestellt. Durch Ueberleiten von Wasserdampf bei 450° wird die Schmelze unter Abgabe von Sauerstoff in ein Gemenge von Manganoxyd und Natronhydrat zersetzt, aus welchem beim Glühen in der Luft wieder mangansaures Natrium regenerirt wird. Hierin besteht ein Verfahren zur Sauerstoff-Darstellung im Grossen.

Die grüne Lösung, welche man aus der schwarzen Schmelze mit Wasser erhält, setzt beim Abkühlen unter 0° eine blassgrüne Krystallmasse des Hydrats $Na_2MnO_4 + 10H_2O$ ab. Dasselbe oxydirt organische Stoffe, wie Papier, sofort. Das Salz ist überhaupt leicht zersetzlich.

Natriumpermanganat, $NaMnO_4 + 3H_2O$, bildet sich allmählich in der wässrigen Lösung des Manganats, indem dieselbe eine rothe Farbe annimmt. Nach Tessié du Motay entsteht das Salz durch Umsetzung von Natriummanganatlösung mit Magnesiumsulfat:



$$3Na_2MnO_4 + 2MgSO_4 + 2H_2O = 2Mg(OH)_2 + MnO_2 + 2Na_2SO_4 + 2NaMnO_4.$$

Die durch Zerlegung von übermangansaurem Silber mit Chlornatrium erhaltene Lösung giebt nach Aschoff nur schwierig und bei grosser Concentration Krystalle des Natriumpermanganats, welche zerfliesslich sind. Die Lösung bildet beim Kochen mit concentrirter Natronlauge unter Sauerstoff-Entwicklung mangansaures Natrium.

Das Natriummanganat, bezw. -permanganat wird als Oxydations- und Desinfectionsmittel vielfach an Stelle des allerdings leichter rein darzustellenden Kaliumpermanganats verwendet. Man erhitzt 12 Thle. Natriumhydroxyd mit 10 Thln. Kaliumchlorat und 18 Thln. Braunsteinpulver. Statt des festen Aetznatrons verwendet man besser eine sehr concentrirte Lauge in entsprechender Menge. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Statt des Kaliumchlorats kann man als billigeres Oxydationsmittel Kaliumnitrat verwenden. Natriumnitrat ist nicht geeignet, da dasselbe sich unterhalb der Temperatur zersetzt, welche zur Bildung des Manganats erforderlich ist. Die Lösung der Manganatschmelze wird wohl mit Chlor gesättigt und so als Desinfectionsmittel gebraucht (243).

Natriumcarbonat, Dinatriumcarbonat, kohlensaures Natrium, Soda, Na_2CO_3. Das Natriumcarbonat, eines der technisch wichtigsten Salze, kommt in der Natur vor als Bestandtheil einiger Mineralwässer (Karlsbad z. B.), ferner als Auswitterungsprodukt und gelöst in den sogen. Natronseen, so z. B. in Ungarn, Armenien, Persien, Thibet, Indien, China, Aegypten, Süd-Amerika. Es ist ferner ein wesentlicher Bestandtheil der Asche mancher Salzpflanzen, die am Meeresufer wachsen, namentlich von *Salsola-* und *Salicornia*-Arten, während die Asche der Binnenlandpflanzen bekanntlich vorwiegend Kaliumcarbonat enthält.

Die ungeheure Menge Soda, deren die Industrie bedarf, ist theils solche, die aus den angegebenen natürlichen Quellen stammt, hauptsächlich aber künstlich dargestellte. Die natürliche Soda, welche vor der Erfindung der Sodadarstellung von Leblanc den ganzen Bedarf deckte, kommt in Produkten verschiedenen Gehalts im Handel vor. Die ungarische oder Debrecziner Soda, ein Auswitterungsprodukt, bildet harte, bläulich weisse Stücke mit etwa 90% Na_2CO_3. Die ägyptische Soda oder Trona, ein Auswitterungsprodukt aus Natronseen, enthält 30—60% Natriumcarbonat in Form von sogen. anderthalbfach kohlensaurem Natrium, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 + 2H_2O$. Urao ist ein südamerikanisches Auswitterungsprodukt von verschiedenem Gehalt; es enthält auch das Sesquicarbonat. Barilla oder Alicante-Soda wird in Spanien als Asche von Salzpflanzen gewonnen und enthält bis zu 30% Na_2CO_3. Salicor ist ein ähnliches Produkt aus dem südlichen Frankreich mit etwa 15% Na_2CO_3, Blanquette, ebendaher, enthält nur 3—8%. Araxessoda, aus den Natronseen Armeniens gewonnen, hat ebenfalls nur einen geringen Gehalt an Natriumcarbonat. Der Verbrauch an Soda aus den genannten Quellen ist ein verhältnissmässig geringer und findet meistens

in den Gegenden der Gewinnung selber statt; nur Aegypten exportirt jährlich etwa 2500 Tons Soda, die aus den Natronseeen gewonnen wird.

Dagegen ist der Verbrauch an künstlicher Soda ein ausserordentlich grosser, da dies Salz ein unerlässliches Hilfsmaterial vieler Gewerbe ist. Ihre Darstellung im Grossen bildet daher einen der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie. Der geeignetste Rohstoff dafür ist das in ungeheurer Menge in der Natur vorkommende Kochsalz. Dasselbe wird in bei weitem grösster Menge zur Umwandlung in Natriumcarbonat benutzt, indem man es entweder zunächst in Natriumsulfat überführt, oder direkt mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt. In geringerer Menge stellt man Soda aus Kryolith, $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$, und aus Natronsalpeter dar.

Die Erfindung der Sodafabrikation wurde unter merkwürdigen Zeitverhältnissen gemacht. Am Ende des vorigen Jahrhunderts lag die französische Republik gegen fast alle ihre Nachbarn im Felde. Die Schädigungen, welche in Folge dessen Handel und Gewerbe trafen, waren besonders in den Industriezweigen, welche Soda verbrauchen, namentlich in der Glas- und Seifefabrikation, empfindlich. Frankreich selbst konnte seinen Bedarf an Soda nicht decken und war auf den Bezug derselben aus dem Ausland, namentlich auf spanische Barilla, angewiesen. Die Einfuhr ausländischer Soda wurde aber durch die kriegerischen Ereignisse der Zeit gehemmt. Da forderte der Wohlfahrtsausschuss die Bürger auf, etwaige Erfindungen in Bezug auf Sodafabrikation, zumal in Bezug auf die Umwandlung des überall leicht zu beschaffenden Kochsalzes in Soda, mitzutheilen. Darauf hin theilte am 8. Pluviose des Jahres II der Republik (28. Jan. 1794) NICOLAS LE BLANC, Arzt des Herzogs von Orléans, der seit einigen Jahren in einer dem letzteren, einem Herrn DIZÉ und ihm gehörigen Fabrik Soda nach einem von ihm erfundenen Verfahren darstellte, seine Erfindung mit. Dieselbe wurde von einer Regierungs-Commission als das beste unter mehreren vorgeschlagenen Verfahren anerkannt. Es wurde im Jahre 1797 in den »Annales de chimie« veröffentlicht und verbreitete sich dann ziemlich rasch. Bewunderungswürdig ist es, dass das LEBLANC-Verfahren gleich so vollendet angegeben wurde, dass bis heute die Ausführung desselben im Princip keine wesentlichen Aenderungen erfahren hat.

Die Fabrikation zerfällt in zwei Theile, die Darstellung des Sulfats und die Umwandlung des letzteren in Natriumcarbonat.

1. Darstellung des Sulfats. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz vollzieht sich in folgenden zwei Phasen:

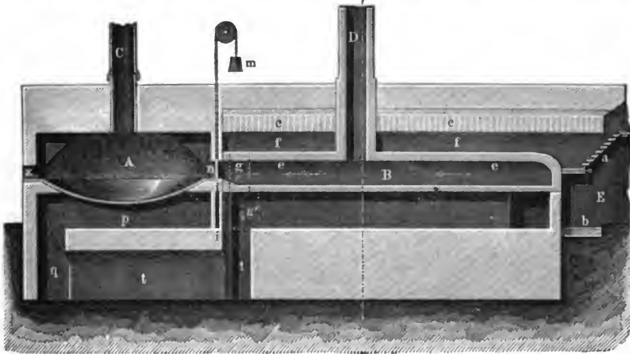

a) $NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$,


b) $NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$.

Zur Ausführung der zweiten Reaction ist eine stärkere Wärmezufuhr erforderlich, als bei der ersten. Das dabei entwickelte Chlorwasserstoffgas wird von Wasser absorbirt und liefert die gesammte in den Gewerben gebrauchte Salzsäure.

Früher liess man die Umsetzung des Chlornatriums in Sulfat in offenen Flammöfen vor sich gehen. Dabei wurde das Chlorwasserstoffgas mit den Verbrennungsgasen gemischt, wodurch die Condensation des ersteren sehr erschwert wurde. Man arbeitet deshalb jetzt in Muffelöfen, bei welchen die Vermischung des Salzsäuregases mit nicht absorbirbaren Feuergasen ausgeschlossen ist. Zugleich können die den beiden Reactionsphasen entsprechenden Mengen Salzsäure getrennt condensirt werden, was wegen der grösseren Reinheit und niedrigeren Temperatur der ersten Hälfte Salzsäuregas vortheilhaft ist.

Fig. 246 zeigt einen Muffel-Sulfatofen gebräuchlicher Construction. *A* ist eine Pfanne, Sulfatschale, aus Gusseisen, von etwa 2·74 Meter Durchmesser und 0·52 Meter Tiefe, welche mit feuerfesten Steinen oder einer flachen gusseisernen Schale überwölbt ist. Die Beschickung von Kochsalz und Schwefelsäure wird durch die Thür *s* eingetragen. Das entwickelte Salzsäuregas entweicht durch die



(Ch. 246.)

Thonröhre *C*. Das in der Schale entstandene Natriumbisulfat wird, nachdem die Thür *n* mittelst des Gegengewichtes *m* gehoben ist, in die Muffel *B* geschafft. Diese ist aus dünnen, feuer- und säurefesten Backsteinen ausgeführt in einer Länge von etwa 9—10 Meter, einer Breite von 3 Metern. Die von der Feuerstelle *E* kommenden Flammgase treffen zunächst die Muffel, welche der grösseren Hitze bedarf, dann die Schale. Die Flamme geht zuerst durch den Zug *f* zwischen der Decke *e* der Muffel und dem feuerfesten Gewölbe *c* des Ofens, fällt dann abwärts durch die Füchse *g* und *g'* in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus vier gewölbten Zügen besteht, und gelangt nun unter die Schale, von wo der Fuchs *q* die Verbrennungsgase in den Kamin führt. Je nach der Stellung des Schiebers *ii*, der bei *m* gezogen wird, kann der Weg unter die Pfanne auch versperrt werden, so dass die Feuergase durch den Canal *t* nach *q* gelangen. Das in der Muffel entwickelte Salzsäuregas wird durch den Canal *D* zur Condensation abgeleitet. In Einzelheiten sind diese Oefen vielfach abgeändert worden. Ein Uebelstand derselben ist es, dass die Mauerung der Pfanne und der Muffel in Folge des Temperaturwechsels Risse bekommen kann, so dass Salzsäure in den Kamin entweicht, um so mehr, als in diesem wegen des starken Luftzugs der Druck geringer ist als in der Condensation. DEACON hat einen Ofen construirt, bei welchem in Folge der gegenseitigen Anordnung von Feuerung und Muffel ein Ueberdruck in den Feuerzügen hervorgebracht werden soll, so dass bei vorhandenen Rissen Feuergase in die Muffel hinein, aber Salzsäure nicht aus dieser heraus dringen kann. Bei den Flammöfen kann kein Salzsäuregas entweichen, ohne zuvor die Condensationsapparate passirt zu haben; allerdings wird die Absorption desselben erheblich erschwert. Die möglichst vollständige Condensation der Salzsäure ist aber schon aus Gesundheitsrücksichten durchaus geboten. Dies

hat, namentlich in England, zum Erlass gesetzlicher Bestimmungen geführt. Die sogen. Alcali Act von 1874 schreibt vor, dass 1 Cbcm. der in die Luft entlassenen Gase nicht mehr als 0·454 Grm. Säure enthalten darf. Ueber die Absorption des Chlorwasserstoffs vergl. Bd. II., pag. 623.

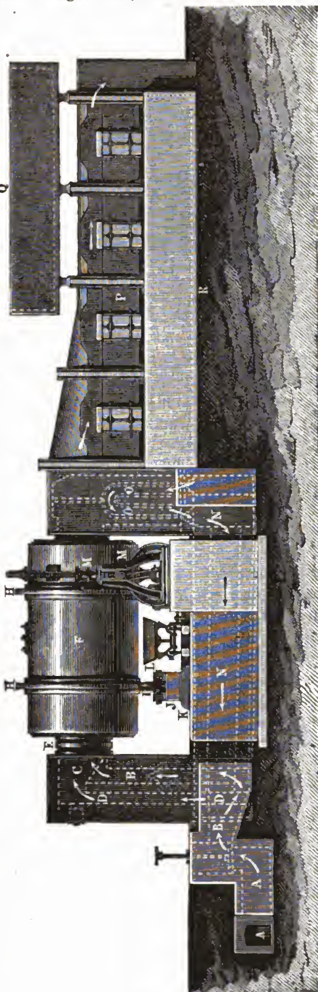
Unter den vielen mehr oder minder wichtigen Neuerungen in der Fabrikation des Sulfats hat sich eine gut bewährt. Es ist dies das von HARGREAVES und ROBINSON im Jahre 1872 erfundene Verfahren, in welchem nicht fertige Schwefelsäure, sondern deren Componenten, nämlich schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser, benutzt werden. Das Kochsalz wird mit Wasser befeuchtet und getrocknet; es bildet dann harte Kuchen. Diese werden zu Stücken von etwa 33 Millim. Durchmesser zerbrochen, die in einen aus feuerfesten Steinen erbauten Thurm oder in ein System von Kammern auf eiserne Roste gebracht werden. Hier wird das Kochsalz bei Rothgluthitze mit einem unter den Rost eintretenden Gemisch von 2 Volumina schwefliger Säure, 2 Vol. Wasserdampf und soviel Luft, dass deren Sauerstoff 1 Vol. entspricht, behandelt. Ein geeignetes Gasgemisch erhält man durch Leiten von stark überhitztem Wasserdampf unter die auf Rosten in einem Kiln brennenden Pyrite. Die Reaction beginnt bei 400° und wird um so intensiver, je höher die Temperatur steigt. Man pflegt aber nicht über 550° hinaus zu gehen, damit die Masse nicht schmilzt. Durch die Reaction wird viel Wärme entwickelt, so dass verhältnissmässig wenig Brennmaterial erforderlich ist. Der Betrieb ist continuirlich eingerichtet.

2. Darstellung von Rohsoda. Das Sulfat wird durch Erhitzen mit Calciumcarbonat und Kohle in Natriumcarbonat umgewandelt. Das Mischungsverhältniss ist je nach der Reinheit der Rohmaterialien etwas verschieden; im Allgemeinen mischt man 4 Thle. Sulfat mit 4 Thln. Kreide und 3 Thln. Steinkohlengruss. Das Gemisch, dessen Bestandtheile nur gröblich zerkleinert werden, kommt in Flammöfen. Diese »Sodaöfen« bestehen meistens aus zwei Abtheilungen. Zunächst wird die Masse in der von der Feuerung entfernteren Abtheilung erhitzt; in der vorderen wird dann der Process zu Ende geführt. Die abziehenden Feuergase verwendet man zweckmässig zum Eindampfen der durch Auslaugen der Rohsoda erhaltenen Laugen. Die Sodaöfen haben eine Grösse, dass sie 1000 bis 1500 Kgrm. Beschickung aufnehmen können. Die in denselben erzeugte Temperatur steigt bis gegen 1000°. Während des Erhitzens wird die Masse mit langen eisernen Krücken, die durch an den Längseiten des Ofens befindliche Oeffnungen eingeführt werden, beständig bearbeitet, bis in der dickbreiigen Masse Blasen von Kohlenoxyd hervorbrechen, die mit blauer Flamme verbrennen. Die Masse wird dann aus dem Ofen in auf Wagen befindliche eiserne Kasten gedrückt, wo sie noch längere Zeit Flammen ausstösst und Ammoniak entwickelt.

Statt dieser Flammöfen, bei welchen von dem durch Handarbeit bewirkten Durcharbeiten der Masse viel abhängt, wendet man besser rotirende Oefen, sogen. Drehöfen, an.

Diese von ELLIOT und RUSSEL (1855) erfundenen, von STEVENSON und WILLIAMSON verbesserten Oefen sind nur für den Betrieb in grossem Maassstabe geeignet. Der wesentliche Theil ist der liegende, gusseiserne Cylinder *F* von etwa 3 bis 5 Meter Länge und 2 bis 3 Meter Durchmesser, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert und horizontal um seine Achse drehbar ist. Dieser Cylinder nimmt die Beschickung auf. Auf demselben sitzen zwei starke Reifen *H* aus Schmiedeeisen oder Stahl, welche auf je zwei Rollen ruhen. Diese sind mit einer Rinne versehen und bewirken dadurch, dass die Lage des Cylinders gesichert wird. Ferner

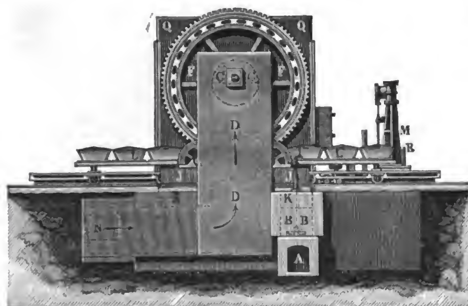
sitzt auf dem Cylinder ein Zahnrad *P*, welches von dem vertikalen Dampfmotor *M* bethätigt wird. Die Transmission ist so eingerichtet, dass man die Rotationsgeschwindigkeit verändern kann von einer Umdrehung in vier Minuten bis zu fünf Umdrehungen in einer Minute, und dass man die Bewegungsrichtung umkehren kann. Man kann auch mittelst der Tragräder die Rotation bewirken. Die innere Auskleidung des Cylinders ist in der Mitte 22 Centim., an den Enden 50 Centim. stark und hat mehrere Vorsprünge.



(Ch. 247.)

Die Beschickung und Entleerung des Cylinders geschieht durch eine kreisrunde, mit einem eisernen Deckel verschliessbare Oeffnung, welche bei der in Fig. 247 gezeichneten Stellung oben sichtbar ist.

Der Cylinder wird durch eine besondere Kohlenfeuerung beheizt oder besser mittelst einer SIEMENS'schen Generatorgasfeuerung. Die Generatorgase gehen auf dem Wege Canal *A*, Einlassventil und Canal *B*, Entzündungsraum *C*, die Verbrennungsluft streicht durch den Canal *D* durch eine Oeffnung von etwa 0·8 Meter Durchmesser in den Cylinder. Zwischen der Mündung der Feuerung und der Mündung des Cylinders befindet sich mit einem Spielraum von einigen Millimetern ein besonderes eisernes Rohrstück *E*, das »Auge«, welches, da es hauptsächlich von dem Feuer leidet, in Ketten hängt oder sonstwie montirt ist, so dass es rasch ausgewechselt werden kann. Nachdem die Flamme durch den Cylinder gestrichen ist, gelangt sie zunächst in eine Flugstaubkammer, wo mitgerissene feste Stoffe sich ablagern, und dient dann dazu, in dem Raume *P* die Rohsodalaugen zu concentriren. In der Flugstaubkammer muss die Wärme der abziehenden Flammengase noch dazu dienen, die Verbrennungsluft zu erhitzen. Diese nimmt ihren Weg durch den Canal *O*, *N* nach *D*. Ein Ofen von den angegebenen Dimensionen



(Ch. 248.)

kann täglich 25 Tonnen Soda in 12 Operationen erzeugen.

Man arbeitet nun häufig so, dass man den Ofen, nachdem er in lebhafte Gluth versetzt worden ist, mit der Gesamtmenge Kreide in grossen Stücken und mit zwei Drittel der Kohle beschickt. Die Kreide wird durch Einwirkung der Hitze sofort explosionsartig zerkleinert. Man lässt den Cylinder langsam drehen, bis ein Theil des Calciumcarbonats in Aetzkalk verwandelt ist, was man an dem Auftreten blauer Kohlenoxydgasflammen erkennt. Die Gegenwart des Aetzkalks in der Rohsoda erleichtert das Auslaugen derselben. Diese Operation, »*liming*«, dauert etwa 1 Stunde. Dann setzt man auf einmal den Rest der Kohle und das Sulfat zu und lässt den Ofen schnell rotiren. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, wenn die Flamme rein orangegelb geworden ist, hat die Reaction ihr Ende erreicht, man arretirt den Cylinder, so dass das Mannloch unten ist, und entleert den Inhalt in eine Reihe von Wagen *L*, die sich auf einer Eisenbahn befinden.

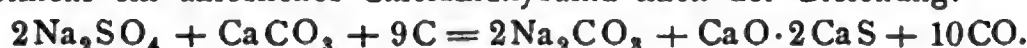
Die Operation des Kalkens *(liming)* verlangt grosse Aufmerksamkeit und Erfahrung. Wenn zuviel Aetzkalk erzeugt wird, so erhält man beim Auslaugen der Rohsoda auch viel Aetznatron und auch Schwefelnatrium, weil der Aetzkalk auf dieses nicht so einwirkt wie der kohlensaure Kalk. Empfehlenswerter ist deshalb das von Mactear angegebene Verfahren. Danach beschickt man den Ofen mit den theoretisch erforderlichen Mengen Sulfat, Kohle und kohlensaurem Kalk auf einmal, und am Ende der Reaktion setzt man noch etwas Aetzkalk (6%) und Asche (14%) oder andere inerte Stoffe zu. Letztere dienen dazu, die Schmelze porös zu machen. Man lässt noch ein paar Mal rotiren und entleert den Cylinder. Der zugesetzte Aetzkalk bewirkt in der kurzen Zeit von 3—5 Minuten keine erhebliche Kaustificirung der Soda und findet sich als solcher in der Schmelze vor. Dadurch wird das Auslaugen derselben, indem der Aetzkalk dabei sich löscht, erheblich erleichtert. Die Erwähnung vieler anderer Neuerungen an dem Sodaschmelzverfahren würde zu sehr auf das rein technische Gebiet führen.

Die Rohsoda hat etwa folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat . .	45%
Schwefelcalcium . .	30%
Aetzkalk	10%
Calciumcarbonat . .	5%
Fremde Stoffe . . .	10%

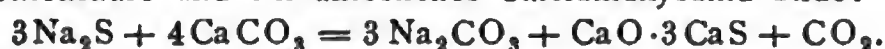
Es ist bemerkenswert, dass, obgleich das Verfahren des Le Blanc-Processes gleich in hoher Vollendung vom Erfinder angegeben wurde, und trotz der anscheinend einfachen Umsetzungen zwischen den drei reagirenden Körpern, die

Theorie der Sodabildung noch nicht endgültig festgestellt ist. Zuerst stellte DUMAS (244) eine Theorie auf, bei welcher er von der Meinung ausging, dass Schwefelcalcium in Wasser löslich sei, da ja Chlorcalciumlösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt werde. Es bilde sich im Sodaofen vielmehr ein unlösliches Calciumoxysulfid nach der Gleichung:



$$2Na_2SO_4 + CaCO_3 + 9C = 2Na_2CO_3 + CaO \cdot 2CaS + 10CO.$$

UNGER (245) meinte dann, dass zunächst das Natriumsulfat durch die Kohle zu Schwefelnatrium reducirt werde, und dieses mit dem Calciumcarbonat Natriumcarbonat, Kohlensäure und ein unlösliches Calciumoxysulfid bilde:



$$3Na_2S + 4CaCO_3 = 3Na_2CO_3 + CaO \cdot 3CaS + CO_2.$$

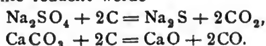
Diese Calciumoxysulfide konnten aber nicht isolirt werden. DUBRUNFAUT zeigte, dass das Schwefelcalcium CaS in Wasser unlöslich ist, und stellte die einfache Gleichung auf:



$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4C = Na_2CO_3 + CaS + 4CO.$$

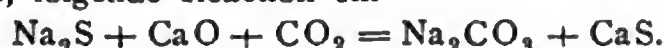
Es wird aber bei der Reduction des Sulfats, wie SCHEURER-KESTNER gezeigt hat, kein Kohlenoxyd gebildet; die am Ende der Schmelzoperation eintretende Entwickelung von Kohlenoxyd, die ein so wertvolles Anzeichen für die Vollendung der Reaction ist, rührt von der Einwirkung der Kohle auf das überschüssige Calciumcarbonat her.

KOLB (247) behauptete dann, dass sowohl das Sulfat als auch das Calciumcarbonat durch die Kohle reducirt werde



$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2,$$
$$CaCO_3 + 2C = CaO + 2CO.$$

Das Kohlenoxyd verbrenne im Ofen zu Kohlensäure. Schwefelnatrium und Kalk gehen unter Mitwirkung von überschüssiger Kohlensäure, welche aus den Feuergasen stamme, folgende Reaction ein



$$Na_2S + CaO + CO_2 = Na_2CO_3 + CaS.$$

SCHEURER-KESTNER (248) erhielt indessen im Gegensatz zu KOLB Soda, als er die gebräuchliche Mischung von Sulfat, Kreide und Kohle in geschlossenen Tiegeln, also bei Ausschluss von Verbrennunsgasen, erhitzte, vorausgesetzt, dass die richtige Temperatur inne gehalten wird. Letzteres erreichte er, indem er den Tiegel in ein Bad eben aus dem Ofen gezogener Sodaschmelze stellte. Nach SCHEURER-KESTNER muss die Soda ihre Kohlensäure dem Calciumcarbonat entnehmen.

KOLB hebt dagegen hervor, dass diese Umsetzung nur dann möglich sei, wenn die Einwirkung von Kohle auf Calciumcarbonat bei höherer Temperatur stattfinde, als zur Reduktion des Natriumsulfats durch Kohle zu Sulfid erforderlich ist. Er schliesst aber aus seinen Versuchen, dass beide Reactionen bei derselben Temperatur stattfinden. Zwei Retorten, von denen die eine mit Natriumsulfat und Kohle, die andere mit Kreide und Kohle beschickt war, gaben, in demselben Ofen erhitzt, die erste CO_2, die andere CO aus, und eine Sodamischung entwickelte zugleich sowohl CO_2 als auch CO. Wie kann also Calciumoxyd CO_2 binden, um nachher mit dem Natriumsulfid in Reaction zu treten, wenn Calciumcarbonat bei der Bildungstemperatur des Sulfids durch Kohle reducirt wird? SCHEURER-KESTNER (246) sucht die KOLB'sche Beweisführung zu entkräften, indem er die Versuche unter günstigeren Bedingungen wiederholt. Tiegel, von denen der eine Sodamischung enthielt, der andere Kreide und Kohle, wurden in eben aus dem Ofen gezogene Sodaschmelze gestellt. In dem ersten wurde Soda gebildet, im andern wurde die Kreide nicht zersetzt. Der Cardinalpunkt, um den der Streit sich

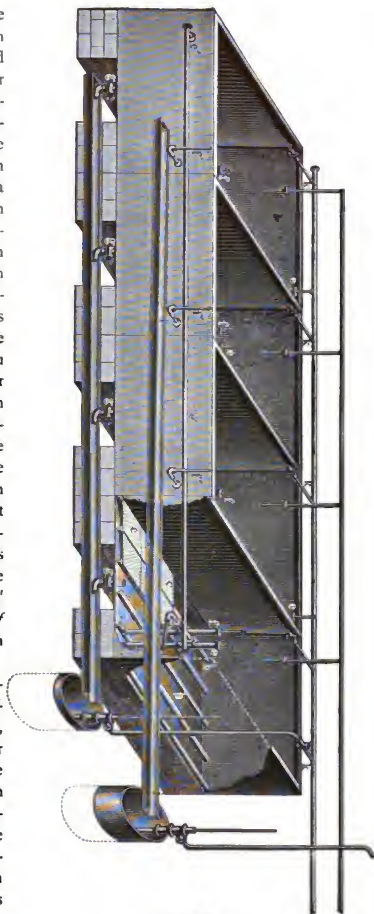
dreht, ist die richtige Beantwortung der Frage, ob die Zersetzung von Natriumsulfat und Kohle einerseits, und von Kreide und Kohle andererseits bei derselben oder verschiedener Temperatur stattfindet. Eine unbestreitbare Antwort auf diese Frage ist noch nicht gegeben.

c) Reinigung des Rohsoda. Die aus dem Drehofen stammende Rohsoda ist viel dichter als die im Handofen erzeugte und verhält sich beim Auslaugen etwas anders als diese. Wenn die Rohsodablöcke an der Luft liegen, so vollziehen sich verschiedene, teils erwünschte, teils nachteilige chemische Vorgänge in denselben. Zunächst wird der Aetzkalk in Hydrat übergeführt. Die dabei eintretende Zerklüftung des Blöcke erleichtert das Auslaugen derselben. Etwas vorhandenes Schwefelnatrium, welches bei zu starker Hitze im Sodaofen sich bildete (stark schwefelnatriumhaltige Rohsoda sieht roth aus), wird zu Natriumsulfit, Na_2SO_3, oxydirt. Das stets vorhandene Eisenoxyd wird durch Schwefelcalcium in Eisensulfid verwandelt, welches weiter an der Luft zu Ferro- und Ferrisulfat oxydirt wird. Dies setzt sich mit Schwefelcalcium zu Calciumsulfat und Schwefeleisen um. Letzteres oxydirt sich von neuem, so dass eine beträchtliche Menge Schwefelcalcium in Gips umgewandelt werden kann. Da letzterer nicht unlöslich ist und in der Lauge die Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat auf Kosten des Natriumcarbonats bewirkt: $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$, so kann hierdurch ein starker Verlust an Soda herbeigeführt werden. Man lässt deshalb, und weil die obige Bildung des Calciumsulfats durch höhere Temperatur begünstigt wird, die Rohsoda in geschlossenen Blechkästen möglichst rasch abkühlen, so dass höchstens die Hydratisirung des Aetzkalkes eintritt, und bringt die Blöcke, sobald sie nach etwa 3 Tagen eben hinreichend abgekühlt sind, nach oberflächlicher Zerkleinerung zur Auslaugung.

Beim Auslaugen löscht der vorhandene Aetzkalk sich vollends und bewirkt dadurch, besonders bei der MACTEAR'schen Rohsoda, das rasche Zerfallen der Stücke. In der Lauge setzt das Kalkhydrat sich mit Natriumcarbonat um, so dass in der Lauge stets Natronhydrat enthalten ist. Dieses setzt sich bei zunehmender Concentration und Temperatur der Lauge wieder mit Schwefelcalcium um: $2NaHO + CaS = Na_2S + Ca(OH)_2$.

Das Schwefelnatrium aber bildet mit dem stets vorhandenen Eisenoxyd wiederum Aetznatron und Eisensulfid. Letzeres bildet mit Schwefelnatrium ein in concentrirter Lauge lösliches Doppelsalz, welches die Lauge gelbgrün bis braun und selbst die Soda nachher färbt. Dies Doppelsalz entsteht um so leichter, je höher die Temperatur und je stärker die Concentration der Lauge ist. In der Kälte fällt es als schwarzer Schlamm aus. Man sucht deshalb die Auslaugung mit wenig Wasser bei niedriger Temperatur (30 bis 40°) und möglichst rasch zu bewerkstelligen und lässt die Laugen in abgekühltem Zustande zur Abscheidung des Schwefeleisennatriums einige Zeit sich klären.

Zur raschen und systematischen Auslaugung benutzt man gewöhnlich die sogen. SHANKS'schen Kästen, deren Princip indessen nicht von SHANKS, sondern von BUFF angegeben ist. In diesen bleibt die Rohsoda ruhig liegen, die Laugeflüssigkeit aber wird aus einem Kasten in den andern übergeführt. Vier bis acht eiserne Bottiche von 2·6 Meter Länge und Breite und 2 Meter Tiefe, mit auf den T-Eisen *b* ruhendem Siebboden *c*, stehen horizontal neben einander. In jedem derselben befinden sich zwei Uebersteigröhren *e* und *f* (Fig. 249), die unten durchlöchert sind, und von welchen oben ein in das Nachbargefäss mündendes Rohr ausgeht. Beide können durch ein Ventil, das in *e* höher steht als in



(Ch. 249 a.)

f, abgeschlossen werden. In diese Kästen kommt die Rohsoda in Stücken von etwa 15 kg. Wird nun das erste Gefäss aus der Wasserleitung *k* mit Wasser gefüllt, so ergiesst sich bei fortdauerndem Nachfluss die Lauge durch das Ueberlaufrohr in den zweiten Behälter und so fort. Da der letzte Behälter mit dem ersten ebenfalls durch ein Uebersteigsrohr in Verbindung steht, so kann jeder Behälter des Systems zum ersten und letzten gemacht werden. Man arbeitet nun so, dass die concentrirte Lauge auf frische Rohsoda fliesst, und die nahezu erschöpfte Rohsoda frisches Wasser erhält, bis der betreffende Kasten entleert wird und neue Beschickung erhält. Durch die Uebersteigröhren *e* fliesst die Lauge aus einem in den anderen Kasten. Um jeden Kasten mit einem anderen verbinden zu können, ist der Seitenstutzen jedes Rohres *e* mit dem an der Länge der Kästen hinlaufenden Rohre *e'* verbunden. Durch die Rohre *f* mit niedrigerem Ventil lässt man die hinreichend angereicherte Lauge abfliessen. An der Mündung der Rohre *f* sitzt ein aufwärts gebogenes Knierohr *f'*, durch dessen Abwärtsdrehung der Ausfluss der Lauge in die Rinne *i* veranlasst wird. Jeder Kasten hat ferner am Boden einen Ablasshahn *g*. Die abfliessende Lauge hat eine Concentration von höchstens 32° B. Beim Auslaugen der Rohsoda aus Drehöfen muss man Dampf zu Hülfe nehmen.



(Ch. 249 b.)

Die Rohlauge hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat . .	71·250 ǂ	Natriumsulfid . . .	0·235 ǂ
Natriumhydrat . . .	24·500 „	Natriumcyanid . . .	0·087 „
Natriumchlorid . . .	1·850 „	Thonerde	1·510 „
Natriumsulfit . . .	0·102 „	Kieselerde	0·186 „
Natriumthiosulfat . .	0.369 „	Eisen	Spur.

Selten dampft man die Lauge völlig zur Trockne ein, in welchem Falle natürlich alle Fremdstoffe bei der Soda bleiben. Man benutzt dann einen Flammofen, auf dessen Herdsohle eine dicke Schicht Soda festgestampft ist. Durch Umrühren mit eisernen Krücken gewinnt man die Soda pulverig. Man lässt die Lauge aus Vorwärmpfannen, die sich auf dem Ofen befinden, auf den Ofenherd fliessen.

Gewöhnlich verdampft man die Lauge in viereckigen Pfannen aus Eisenblech, die auf der Sohle eines Flammofens eingemauert sind, also mittelst oberschlägiger Feuerung, oder auch mittelst der Abzugsgase des Sodaofens.

Man benutzt ferner zweckmässig sog. Bootpfannen, deren Querschnitt dem eines Bootes gleicht. Bei diesen gehen die Feuergase die geneigten Seitenwände entlang, wodurch das Anbrennen erschwert wird. Einen sehr brauchbaren Verdampfapparat hat neuerdings THELEN (248) angegeben. Derselbe bildet eine liegende halbcylindrische Pfanne mit einer durch die Horizontalaxe gehenden Welle, an welcher bewegliche Schaufelarme sitzen, deren Schaufeln das Salz von der Pfannenwand losreiben und nach dem Ende transportiren.

Das sich ausscheidende Salz wird herausgekrückt, herausgesoggt, oder bei der THELEN'schen Pfanne direct in einen Trockenapparat transportirt. Das in höherer Temperatur ausfallende Salz ist das Hydrat $Na_2CO_3 + 2H_2O$, welches an der Luft leicht zu $Na_2CO_3 + H_2O$ wird.

Man lässt immer neue Rohlauge in die Pfanne fliessen; gewöhnlich wird täglich einmal gesoggt und zweimal frische Lauge zugesetzt. Nach monatelanger Arbeit ist die Mutterlauge an fremden Salzen sehr angereichert, und auch die entfallende Soda wird durch solche, namentlich Kochsalz und Sulfat, verunreinigt. Die schliesslich verbleibende Mutterlauge, wegen ihrer Farbe rothe Lauge genannt, enthält wesentlich Aetznatron und Schwefelnatrium.

Das ausgesoggete Salz wird durch Trocknen ganz entwässert und dann zur Ueberführung von Schwefelnatrium in Sulfit und weiter in Sulfat sowie zur Erzielung einer weissen Farbe in einem Flammofen oxydirend geglüht, wobei die Hitze nicht bis zur Schmelztemperatur gesteigert wird. Schliesslich wird die calcinirte Soda gemahlen. Die zuerst erhaltene Soda enthält ungefähr 95ǂ Natriumcarbonat; die später ausfallenden Theile sind geringwerthiger. Man bringt deshalb verschiedene, in den aufeinanderfolgenden Verdampfperioden erhaltene Sorten in den Handel. Bisweilen wird ein Theil der fremden Salze, hauptsächlich Kochsalz und Sulfat, durch Decken der calcinirten Soda mit reiner gesättigter Natriumcarbonatlösung entfernt.

Ganz reine Soda erhält man durch Auflösen der calcinirten Soda und Krystallisirenlassen der Lösung in geeigneten Gefässen. Obgleich die Krystallsoda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, sehr viel, 63ǂ Wasser enthält, wodurch natürlich der Transport vertheuert wird, findet sie doch, da sie die Garantie der Reinheit bietet, vielfach Anwendung.

Die erwähnte rothe Lauge wird meistens auf Aetznatron verarbeitet, indem man sie in gusseisernen Kesseln eindampft. Sobald dieselbe aus dem wässrigen in den feurigen Fluss übergegangen ist, tritt starkes Aufschäumen ein, weil sich

die in der Lauge enthaltenen Cyan- und Ferrocyanverbindungen, deren Cyan aus dem Stickstoff der Steinkohle im Sodaofen entstanden ist, unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Graphit zersetzen. Bei weiterem Erhitzen wird in die rothglühende Masse Luft eingepresst, oder man setzt Natronsalpeter zu, um das vorhandene Schwefelnatrium zu Sulfat zu oxydiren. Nach längerem ruhigen Schmelzen setzen sich Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde ab, worauf das fertige Product in eiserne Kästen gegossen wird. Die bläulichweisse Masse, Seifenstein oder Sodastein genannt, enthält neben etwa 60% Aetznatron wesentlich Natriumsulfat und -carbonat. Die Ausbeute an Aetznatron lässt sich dadurch steigern, dass man beim Sodaschmelzen mehr Kohle verwendet, länger schmilzt und die Rohsoda mit Wasser von 50° auslaugt.

Wenn man die rothe Lauge mit Kohlensäure behandelt oder mit Sägespähnen, Kohlenpulver oder dergl. eindampft und den Rückstand im Flammofen calcinirt, so erhält man kohlensaures Natrium.

In den Rohsodamutterlaugen sind von Reidemeister (249) mehrere interessante krystallisirte Salze aufgefunden worden, welche Rammelsberg näher untersucht hat, so den Gay-Lussit, $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 + 5H_2O$, ferner oktaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung $NaFl \cdot 2Na_3PO_4 + 18H_2O$, welche durch einen geringen Gehalt an Schwefeleisen, Schwefelnatrium oder an Vanadinsäure (vermuthlich aus dem Thon des Ofenmaterials stammend) häufig orangeroth gefärbt sind, ferner krystallisirtes Natriumsilicat.

Die Rückstände von dem Auslaugeprocess der Rohsoda, die Sodarückstände *(Alcali waste)*, welche etwa 60% vom Gewicht der Rohsoda ausmachen, waren früher eine grosse Belästigung der Sodafabriken. Sie bestehen wesentlich aus Schwefelcalcium, Aetzkalk und Calciumcarbonat. Unter dem Einfluss der Atmosphärilien entwickelt sich Schwefelwasserstoff, welcher die Luft verpestet und die Wasserläufe vergiftet. Sie enthalten den Schwefel des angewendeten Natriumsulfats, welcher 15—20% ihres Gemisches ausmacht. Zahllos sind die Bemühungen gewesen, diese Rückstände unschädlich zu machen, und den darin enthaltenen Schwefel in nutzbarer Form wieder zu gewinnen. Einige Verfahren, wie die von Guckelberger und Mond, von Schaffner, von P. W. Hofmann, von Opl sind mit Erfolg ausgeführt worden. Sie scheinen aber durch ein neuerdings von Schaffner und Helbig (230) angegebenes Verfahren, besonders in der Form, die Chance (231) diesem gegeben hat, verdrängt zu werden. Nur dieses sei hier kurz beschrieben. Das Verfahren beruht auf der Zersetzbarkeit des Schwefelcalciums durch Chlormagnesium



$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

Das Magnesia kann man als solche verwerten, man kann aber auch Chlormagnesium daraus regeneriren, indem man nach Austreiben des Schwefelwasserstoffs die Flüssigkeit, in der Magnesia suspendirt ist, mit Kohlensäure behandelt.



$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Man gewinnt also auch den Kalk als Carbonat für die Sodafabrikation zurück, Da die Einführung der Kohlensäure (Feuergase) unter Druck stattfinden muss, so verursacht dieser Theil des Verfahrens viel Kosten an Maschinenkraft. Statt die aequivalente Menge Chlormagnesium zu benutzen, kann man weniger nehmen und abwechselnd oder gleichzeitig Salzsäure zusetzen, wodurch die gebildete Magnesia wieder in Chlorid übergeführt wird. Die Ausbeute an Calciumcarbonat wird natürlich dadurch verringert. Die Magnesia in der Chlorcalciumlösung

wird durch einen Schlämmprocess von nicht angegriffenen Thonerdesilicaten und dergl. getrennt.

Aus dem bei der Reaction entwickelten Schwefelwasserstoff wird nun durch schweflige Säure Schwefel gewonnen. Die Reaction $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ geht aber nicht glatt vor sich, sondern es bilden sich grosse Mengen von Schwefelverbindungen, besondes Pentathionsäure. SCHAFFNER und HELBIG haben nun gefunden, dass die obige Reaction quantitativ verläuft, wenn sie in einem Medium wie Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung stattfindet. Es geschieht dies in Bottichen oder Thürmen. CHANCE zieht es vor, allen Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen, indem ein genau regulirter Luftstrom angewendet und das Gasgemenge über glühendes Eisenoxyd geleitet wird.

Auch durch die systematische Zersetzung des Sodarückstands mit Kohlensäure läst sich die Regeneration gut ausführen (CHANCE). Bei der Einwirkung in Gegenwart von Wasser entsteht zunächst Calciumsulfhydrat.



$$2CaS + H_2O + CO_2 = Ca(SH)_2 + CaCO_3.$$

In einem sputeren Stadium wird das Sulfhydrat zerlegt:



$$Ca(SH)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2S.$$

Man erhält auf diese Weise ein sehr schwefelwasserstoffreiches Gas.

Unter den sehr zahlreichen Vorschlägen, Soda auf andere als die beschriebene Weise zu fabriciren, ist nur ein Verfahren hervorzuheben, welches dem LE BLANC-Process eine ernsthafte Concurrenz macht. Es ist dies das Ammoniak Soda-Verfahren, welches in seinen Grundzügen von DYAR und HEMMING (1838) herrührt, von SCHLÖSING und ROLAND (1855) verbessert wurde, aber erst durch E. SOLVAY (1876) auf eine hohe Stufe technischer Vollkommenheit gebracht worden ist (252).

Das Verfahren beruht darauf, dass kohlensaures Ammoniak mit gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte sich zersetzt in Salmiak und schwer lösliches Natriumcarbonat, welches sich ausscheidet:



$$NaCl + NH_4 \cdot HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Das Natriumbicarbonat wird durch Einwirkung der Wärme in neutrales Carbonat verwandelt:



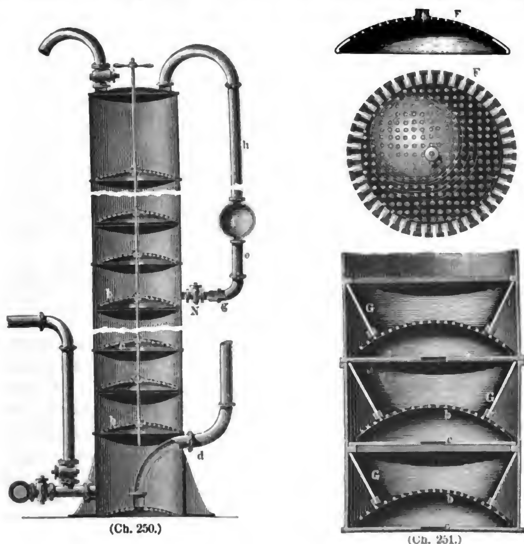
$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

und die dabei frei werdende Kohlensäure wird wieder in den Betrieb eingeführt. Auch das aus dem Salmiak durch Einwirkung von Kalk entwickelte Ammoniak wird wieder benutzt, so dass ausser Kalk und einem Aequivalent Kohlensäure nur Kochsalz in den Kreislauf eingeführt zu werden braucht.

Die günstigste Lage einer Ammoniaksodafabrik ist in der Nähe einer Salzquelle. Die natürliche Soole wird durch Zusatz von Kalk von der gelösten Magnesia befreit; die Kalksalze werden durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak gefällt, welches die Fabrikation in reichlicher Menge liefert. Die so gereinigte Soole wird dann durch Auflösen von Steinsalz auf eine Concentration von 24 bis 25° B. gebracht. Das Lösegefäss communicirt durch eine Röhre mit einem Behälter aus verzinntem Eisenblech, in welches durch einen Siebboden das Ammoniak fein vertheilt eintritt. Durch die Absorption desselben sinkt die Dichtigkeit der Lösung von 25° auf 13—16° B., das Volumen derselben nimmt also zu, und das Niveau ist hier höher als in dem communicirenden Lösegefässe. In einer gewissen Höhe ist nun die Ausflussöffnung angebracht, aus welcher die Flüssigkeit nur abfliessen kann, wenn ihre Dichtigkeit hinreichend abgenommen hat, d. h. wenn sie mit Ammoniak gesättigt ist, während unten neue Soole ein-

treten kann. Da bei der Ammoniak-Absorption eine bedeutende Menge Wärme entwickelt wird, so geht die Lösung zunächst in ein Kühlgefäss, wo sie durch ein von kaltem Wasser durchflossenes Schlangenrohr gehörig gekühlt wird, und gelangt dann in den Absorptionsapparat, wo sie der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wird.

Auf den SOLVAY'schen Werken ist der »Absorber“ ein 10—16 Meter hoher cylindrischer Thurm *A* aus Eisenblech, in welchem eine Anzahl fein durchlöcherter Platten *bb* (Fig. 250) von der Form eines Kugelsegments liegt, und



(Ch. 250.)

(Ch. 251.)

ausserdem eine Anzahl Platten *cc* mit nur einem oder wenigen Löchern, die nur eben dem Gase und der gesättigten Lösung Durchgang gestatten, ohne dass sich die frisch eintretende Flüssigkeit mit der am Boden befindlichen, nahezu gesättigten vermischen kann. Die Platten werden durch Führungsstangen *G* (Fig. 251) in der richtigen Lage gehalten. Der Thurm wird mit Lösung nahezu gefüllt gehalten; die Kohlensäure wird durch das Rohr *d* mittelst einer Compressionspumpe hineingedrückt. Die von dem Druck entlastete Kohlensäure dehnt sich aus und nimmt dabei eine solche Menge Wärme in Anspruch, dass eine Erwärmung der Flüssigkeit in Folge der chemischen Bindung der Kohlensäure verhindert wird. Die Flüssigkeit tritt in ungefähr halber Höhe des Cylinders aus dem Behälter *f* durch Rohr *a* ein. Das Ventil *g* verhindert die Flüssigkeit, im Falle eines Stillstandes aus dem Thurm auszufliessen. Durch das Verbindungsrohr *h* wird gleicher Druck im Thurm und im Behälter *f* bewirkt. Es wird so nur in der oberen Hälfte des Thurmes die Flüssigkeit erneuert, welche, langsam niedersinkend, der Kohlensäure begegnet. Das durch Umsetzung des Ammonium-

carbonats mit dem Chlornatrium entstandene Natriumbicarbonat scheidet sich um so schneller aus, je niedriger die Temperatur ist. Es wird daher zweckmässig der Thurm durch äussere Wasserberieselung noch gekühlt. Da indessen bei zu niedriger Temperatur auch Salmiak auskrystallisiren kann, so ist es gut, unterhalb des Eintritts der Kohlensäure eine Dampfschlange anzubringen. Nach jeder halben Stunde wird der untere Theil des Cylinderinhalts abgelassen und das Natriumbicarbonat auf einem Vacuumfilter gesammelt und mit wenig Wasser ausgewaschen.

Zur Umwandlung in Soda und zur Entfernung von stets beigemengtem kohlensaurem Ammoniak wird das Natriumbicarbonat in einem Cylinder calcinirt, in welchem es auf mit Dampf geheizten, abwechselnd am Rande und in der Mitte gelochten Platten durch ein Rührwerk mit Schabemessern von einer zur andern Platte geschoben wird. Auch andere Vorrichtungen sind für diesen Zweck im Gebrauch. Aus der von dem Natriumbicarbonat filtrirten Salmiaklösung wird durch Kalk das Ammoniak in Freiheit gesetzt, welches dann wieder in den Betrieb gelangt. Auch für diesen Zweck sind von SOLVAY sehr geeignete Apparate construirt worden. Die für das Verfahren erforderliche Kohlensäure wird zum Theil bei der Calcination des Natriumbicarbonats gewonnen, zum Theil in Kalköfen erzeugt, welche dabei den zur Zersetzuug des Salmiaks erforderlichen Aetzkalk liefern.

Von verschiedenen Chemikern sind andere zur Ausführung des Ammoniaksoda-Verfahrens geeignete Apparate construirt worden, von denen wir die von HONIGMANN erwähnen.

Die Ammoniaksoda ist von vorzüglicher Reinheit (99—100 procentig), eignet sich aber wegen ihrer lockeren Beschaffenheit nicht gut für alle Zwecke, besonders nicht für Schmelzprocesse. SOLVAY bringt für solche Verwendungen die Soda durch ein Schmelz- und Granulirverfahren in eine passende Form.

Das Ammoniaksoda-Verfahren hat gegenüber dem LE BLANK-Process den Nachtheil, dass das Chlor des Chlornatriums nicht wie bei diesem, in nutzbare Salzsäure, sondern in geringwerthiges Chlorcalcium übergeführt wird. WELDON hat deshalb empfohlen, die Chlorammoniumlaugen nicht durch Kalk, sondern durch Magnesia zu zersetzen. Das dann resultirende Chlormagnesium kann durch Erhitzen im Dampfstrom neben Magnesia Salzsäure, durch Erhitzen mit Luft Chlorgas liefern. Allein die Ausführung dieser Zersetzungen im grossen Maassstabe bietet Schwierigkeiten dar, die noch nicht alle überwunden sind. SOLVAV sucht aus dem Chlorcalcium durch Erhitzen desselben mit Silicaten Salzsäure bezw. Chlor zu gewinnen.

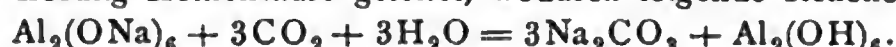
Die in sehr grosser Anzahl gemachten Versuche, Schwefelnatrium in Soda überzuführen, haben, besonders wegen der äusserst ätzenden Eigenschaften des Sulfids, im Allgemeinen zu keinem technisch befriedigenden Ergebniss geführt.

Dagegen ist der Kryolith, das in einem grossen Lager in Grönland vorkommende Aluminiumnatriumfluorid, $Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl$, ein wichtiges, besonders in Nordamerika gebrauchtes Rohmaterial für die Sodafabrikation. Der Kryolith wird zermahlen mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge gepulverter Kreide in einem Flammofen geglüht, ohne dass Schmelzung eintritt. Dabei entsteht unter Entweichen von Kohlensäure Natriumaluminat und Fluorcalcium:



$$Al_2Fl_6 \cdot 6NaFl + 6CaCO_3 = Al_2(ONa)_6 + 6CaFl_2 + 6CO_2.$$

Durch Auslaugen mit Wasser wird das lösliche Natriumaluminat von dem unlöslichen Fluorcalcium der Schmelze getrennt. Dann wird in die auf 33° B. concentrirte Lösung Kohlensäure geleitet, wodurch folgende Reaction eintritt:



$$Al_2(ONa)_6 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + Al_2(OH)_6.$$

Ein Ueberschuss von Kohlensäure wird vermieden, um nicht Bicarbonat zu bilden. Aus der von der Thonerde abfiltrirten Lösung wird durch Eindampfen Soda gewonnen. Die Mutterlauge wird zum Auslaugen neuer Mengen der geglühten Materiale benutzt. Die Thonerde wird auf Aluminiumsulfat verarbeitet, das Fluorcalcium dient als Flussmittel bei verschiedenen pyrotechnischen Operationen, zur Darstellung von Glas, Email u. s. w.

Eigenschaften. Das durch Erhitzen von Sodakrystallen oder von Natriumbicarbonat erhaltene reine wasserfreie Natriumcarbonat ist ein weisses Pulver vom Vol.-Gew. 2·6459 bei 20° [Favre und Valson (236)], 2·6459 (Karsten), 2·509 bei 0° und 2·041 beim Schmelzpunkt [Quincke (237)]. Das Natriumcarbonat schmilzt bei mässiger Rothglut; die Schmelztemperatur ist etwas niedriger als die des Kaliumcarbonats. Nach Jacquelain (238) entweicht beim Schmelzen etwas Kohlensäure, etwa 2·17 ‰, selbst beim Erhitzen im Kohlensäurestrome. Scheerer (239) giebt einen Verlust von 1·34—1·38 ‰ bei Hellrothglut an; ähnlich Mallard (280). Wenn ein Strom Wasserdampf auf das glühende Natriumcarbonat geleitet wird, so wird die Dissociation des Salzes erheblich beschleunigt.

Das wasserfreie Natriumcarbonat ist sehr löslich in Wasser, wie aus folgenden Bestimmungen von Poggiale (242) und von Löwel (281) ersichtlich ist. 100 Thle. Wasser lösen bei

Temp.	Nach Poggiale	Nach Löwel
0°	7·08 Thle.	6·97 Thle.
10	16·66 „	12·06 „
15	— „	16·20 „
20	25·83 „	21·71 „
25	30·83 „	28·50 „
30	35·90 „	37·24 „
38	— „	51·67 „
104	48·50 „	45·47 „

Ein Löslichkeitsmaximum liegt bei 36°. Dicht vor dem Siedepunkt, bei 104°, scheidet die gesättigte Lösung einfach gewässertes Salz, $Na_2CO_3 + H_2O$, aus (Löwel). Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich bei 32·5° Krystalle des Hydrats $Na_2CO_3 + 10H_2O$ aus; diese Ausscheidung dauert bis gegen 78° fort. Befindet sich die Lösung in einem bedeckten Gefäss, wo die Luft sich nicht erneuern kann, so kann die Temperatur bis 12° sinken, ehe Krystallisation eintritt. Wird die Lösung nicht ganz heiss, sondern 35—36° warm in diese Bedingung gebracht, so krystallisirt zwischen 16 und 24° nicht das Hydrat $Na_2CO_3 + 10H_2O$, sondern $Na_2CO_3 + 7H_2O$ aus (Löwel). Wenn die siedende gesättigte Lösung beim Erkalten in Berührung mit nicht gelöstem Salz ist, so scheiden sich bei einer äusseren Temperatur von unterhalb 8° Krystalle $Na_2CO_3 + 7H_2O$ aus. Ist die Temperatur der Umgebung zwischen 10 und 16°, so scheidet sich dasselbe Hydrat in seiner rhomboëdrischen Modification aus. Bei Temperaturen unterhalb 16° fallen aus der Mutterlauge dünne quadratische Tafeln des Hydrats mit $7H_2O$ (Löwel).

Die gesättigte Lösung des Natriumcarbonats siedet nach Griffith bei 104·5°, nach Mulder bei 105°, nach Kremers bei 106°, nach Legrand (254) bei 104·6°.

Das Volumgewicht der Natriumcarbonatlösungen bei 15° ist nach GERLACH (253):

Proc.-Gehalt	Vol.-Gew. der Lösung von Na_2CO_3	Vol.-Gew. der Lösung von $Na_2CO_3+10H_2O$	Proc.-Gehalt	Vol.-Gew. von $Na_2CO_3+10H_2O$	Proc.-Gehalt	Vol.-Gew. von $Na_2CO_3+10H_2O$
1	1·0105	1·004	15	1·058	29	1·114
2	1 0210	1·008	16	1·062	30	1·119
3	1·0315	1·012	17	1·066	31	1·123
4	1·0420	1·016	18	1·070	32	1·126
5	1·0525	1·020	19	1·074	33	1·130
6	1·0631	1·023	20	1·078	34	1·135
7	1·0737	1·027	21	1·082	35	1·139
8	1·0843	1·031	22	1·086	36	1·143
9	1·0950	1·035	23	1·090	37	1·147
10	1·1057	1·039	24	1·094	38	1·150
11	1·1165	1·043	25	1·099		
12	1·1274	1·047	26	1·103		
13	1·1384	1·050	27	1 106		
14	1·1495	1·054	28	1·110		

LUNGE hat folgende Tabelle für die Temperatur 15° berechnet:

Spec. Gew.	BAUMÉ	TWADDEL	Gewicht-Procent Na_2CO_3	Gewicht-Procent $Na_2CO_3+10H_2O$	1 Cbm. enthält Kgrm. Na_2CO_3	1 Cbm. enthält Kgrm. $Na_2CO_3+10H_2O$
1·007	1	1·4	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	2·8	1·33	3 587	13·5	36·4
1·022	3	4·4	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	5·8	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	7·2	3·43	9·251	35·5	95·8
1·045	6	9·0	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	10·4	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	12·0	5·71	15·400	60·0	163·2
1·067	9	13·4	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	15·0	7·12	19·203	76·5	206·4
1·083	11	16·6	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	18·2	8·62	23·248	94·0	253·6
1·100	13	20·0	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	21·6	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	23·2	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	25·0	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	26·8	12·61	34·009	143·0	385·7
1·142	18	28·4	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	30·4	14·24	38·405	164·1	442·4

Die specifische Wärme des wasserfreien Natriumcarbonats ist nach REGNAULT 0·273, nach KOPP 0·246. Die Lösungswärme von Na_2CO_3 beträgt 5·6 Cal. (BERTHELOT).

Beim Erhitzen von Natriumcarbonat mit Kohle auf Weissglut wird Natrium reducirt. Schwefel wirkt bei 275° auf Natriumcarbonat, indem Pentasulfid und Thiosulfat entstehen [FORDOS und GÉLIS (255)]; bei höherer Temperatur bilden sich Natriumtrisulfid und -sulfat (SCHÖNE).

Durch Glühen des Carbonats mit amorphem Phosphor in grossem Ueberschuss entsteht eine schwarze Masse, welche ein Gemisch von Trinatriumorthophosphat und Kohle ist. Dabei entweicht Kohlenoxyd.



$$3Na_2CO_3 + P_2 = 2Na_3PO_4 + 2C + CO.$$

Nimmt man dabei weniger als 6 Mol. Phosphor auf 1 Mol. Natriumcarbonat, so bleibt ein Theil des letzteren unzersetzt. Die Reaction beginnt bei 220°. Geht man dabei nicht über 240° hinaus, so entsteht eine braune, völlig lösliche Masse (Dragendorff).

Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxyduloxyd treiben beim Glühen mit Natriumcarbonat Kohlensäure aus dem Salze aus. E. Kopp (256) hat durch starkes Erhitzen gleicher Moleküle Natriumcarbonat und Eisensulfür eine spröde, schwarzgrüne Schmelze erhalten, die an der Luft Feuchtigkeit, Kohlensäure und Sauerstoff absorbirt und schwarz wird. Mit Wasser entsteht eine dunkelbraune, ätzende Flüssigkeit, die an der Oberfläche bald grün wird. Die feuchte Masse giebt mit Wasser eine fast farblose Lösung, welche Natriumcarbonat und etwas Thiosulfat und Sulfid enthält; der ungelöste Rückstand hat die Zusammensetzung $2FeS \cdot Na_2S$.

Hydrat $Na_2CO_3 + H_2O$. Zur Darstellung dieses Hydrats löst man nach Löwel 6 bis 7 Thle. Sodakrystalle in 1 Thl. Wasser. Man bringt die Lösung in Kochflaschen zum Sieden. Unter starkem Stossen scheiden sich Blättchen des Monohydrats aus, welche eine Kruste bilden. An der Luft nehmen die Krystalle unter Erwärmung Wasser auf. Man wäscht die Mutterlauge mit Alkohol fort. Das Salz enthält dann 16 bis 17 % Wasser; unter einer Glocke über Chlorcalcium verliert es noch 2 bis 3 %.

Haidinger (257) hat dies Salz durch Abkühlen einer gesättigten Lösung bei Temperaturen zwischen 25 und 37° erhalten. Schindler (258) hat es bei 75 bis 85° und Marignac bei 80° sich bilden sehen. Nach Haidinger scheidet das Monohydrat sich auch aus, wenn man das Hydrat $Na_2CO_3 + 10H_2O$ einige Zeit in wässriger Schmelzung hält. Nach Schindler bildet das Monohydrat sich ferner, wenn man höhere Hydrate bei 37·5° an trockner Luft verwittern lässt.

Das Monohydrat kommt auch in der Natur vor als Thermonatrit, ein seltenes Mineral vom Vol.-Gew. 1·5—1·6, Härte 1—1·5.

Das Salz krystallisirt in rhombischen Prismen und Tafeln. Es verliert sein Krystallwasser, ohne vorherige Schmelzung, bei 87—100°.

Nach den Untersuchungen Löwe's zeigt dies Hydrat ein anderes Löslichkeitsmaximum als $Na_2CO_3 + 10H_2O$, dessen Maximum bei 38° liegt. Wenn man eine bei 104° gesättigte Sodalösung sieden lässt, so scheiden sich Krystalle von Monohydrat aus, die sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit unter Luftabschluss zum Theil wieder auflösen. Eine so auf 15 bis 20° abgekühlte Lösung enthält auf 100 Thle. Wasser 52·41 Thle. Na_2CO_3 entsprechend 1290 Thln. $Na_2CO_3 + 10H_2O$, d. h. mehr, als in einer bei 38° gesättigten Lösung vorhanden ist.

Das Hydrat $Na_2CO_3 + 3H_2O$ bildet sich nach Schickendantz (259) in den ausgetrockneten Betten einiger Gebirgsflüsse in den Cordilleren. Es verliert in der Luft 1 Mol. H_2O.

Das Hydrat $Na_2CO_3 + 5H_2O$ entsteht, wenn man Sodakrystalle an der Luft bei 12·5° verwittern lässt. Berzelius hat es durch Schmelzen von Sodakrystallen und Ausgiessen der Schmelze in eine über 33° erwärmte Schale erhalten. Persoz (260) hat eine zufällige Bildung in Form durchsichtiger Oktaëder in einer Sodafabrik beobachtet.

Das Hydrat $Na_2CO_3 + 6H_2O$ wurde von Mitscherlich (261) beim Verdampfen einer Natriummonosulfid-Lösung an der Luft erhalten. Es scheidet sich reichlich aus, wenn man die Lösungen von Kochsalz und Kaliumcarbonat mit einander vermischt.

Das Hydrat $Na_2CO_3 + 7HO$ existirt nach Loewel in zwei Modificationen. Wenn heiss gesättigte Sodalösungen nach ihrem Erkalten in geschlossenem Gefässe in Berührung mit überschüssigem, nicht gelöstem Salz sich befinden, so gestehen sie nach einiger Zeit bei Temperaturen unter 8° zu einer blättrigen Masse des siebenfach gewässerten Hydrats.

Wenn die umgebende Temperatur 10 bis 16° beträgt, so scheidet sich aus der Lösung auf der beim Sieden entstandenen Krystallrinde ein aus durchsichtigen Rhomboëdern bestehendes Conglomerat aus. Beim Sinken der Temperatur unter 10° verlieren die Krystalle plötzlich ihre Durchsichtigkeit, und es bilden sich Tafeln, welche mit denjenigen, die aus der auf 8° abgekühlten, heissgesättigten Lösung ausfallen, identisch sind. Loewel nennt die Rhomboëder die Modification *a*, die Tafeln die Modification *b*; beide enthalten $7H_2O$. Loewel hat für diese beiden Hydrate, für das Monohydrat und das gewöhnliche, zehnfach gewässerte Salz verschiedene Löslichkeitsgrade aufgefunden.

Temperatur	Die gesättigte Lösung von $Na_2CO_3 + 10H_2O$ enthält		Die gesättigte Lösung des Salzes $Na_2CO_3 + 7H_2O$ (b) enthält			Die gesättigte Lösung des Salzes $Na_2CO_3 + 7H_2O$ (a) enthält		
	Na_2CO_3 gelöst von 100 Thln. Wasser	$Na_2CO_3 + 10H_2O$ gelöst von 100 Thln. Wasser	Na_2CO_3 gelöst von 100 Thln. Wasser	$Na_2CO_3 + 7H_2O$(b) gelöst von 100 Thln. Wasser	$Na_2CO_3 + 10H_2O$ gelöst von 100 Thln. Wasser	Na_2CO_3 gelöst von 100 Thln. Wasser	$Na_2CO_3 + 7H_2O$(a) gelöst von 100 Thln. Wasser	$Na_2CO_3 + 10H_2O$ gelöst von 100 Thln. Wasser
0°	6·97	21·33	20·39	58·93	84·28	31·93	112·94	188·37
10	12·06	49·94	26·33	83·94	128·57	37·85	150·77	286·13
15	16·20	63·20	29·58	100·00	160·51	41·55	179·90	381·29
20	21·71	92·82	38·55	122·25	210·58	45·79	220·20	576·74
25	28·50	149·13	38·55	152·36	290·91	—	—	—
30	37·24	273·64	43·45	196·93	447·93	—	—	—
38	51·67	1142·17	—	—	—	—	—	—
104	45·47	539·63	—	—	—	—	—	—

Die rhomboëdrische Modification *a* geht leicht in das Salz *b* und durch Wasseraufnahme in das Hydrat mit $10H_2$ über. Wenn man eine Flasche, welche eine Krystallisation des Salzes *a* enthält, öffnet, so gesteht die Mutterlauge alsbald zu einer Krystallmasse des Salzes mit $10H_2O$, und das Salz *a* wird undurchsichtig, indem es in die Modification *b* übergeht.

Analysenrein hat Loewel das Salz *a* folgendermaassen erhalten. Man füllt Kochflaschen zu $^2/_3$ mit der heiss gesättigten Natriumcarbonatlösung, erhitzt einige Zeit zum Sieden, bis sich Monohydrat ausgeschieden hat, nimmt dann die Flasche vom Feuer und verschliesst sie mit einem zwei gekrümmte Röhren enthaltenden Stopfen. Wenn sich bei der Abkühlung auf 10—15° das Salz *a* ausgeschieden hat, so füllt man durch Saugen einer Röhre die Flasche mit 40 bis 45° warmem Alkohol vollends an und setzt sie einer Temperatur von 16 bis 22° aus. Die Menge des Salzes *a* nimmt allmählich zu. Nach 6 bis 10 Tagen gesteht die Mutterlauge zu einer Krystallisation des Salzes *b*, und die *a*-Krystalle werden undurchsichtig. Wenn man aber nach 4 oder 5 Tagen die Flasche vorsichtig

so neigt, dass die *a*-Krystalle nicht mehr in Berührung mit der Mutterlauge, sondern mit dem Alkohol sind, so bleiben sie durchsichtig. Man entleert die Flaschen, zertrümmert sie und trocknet die Krystalle rasch zwischen Fliesspapier.

Die Modification *b* wurde von THOMSSN (262) entdeckt, der dem Salz aber die Formel $Na_2CO_3 + 8H_2O$ zuschrieb. Die Krystallform der Tafeln wurde von RAMMELSBERG, sowie von MARIGNAC bestimmt. Das Vol. Gew. ist 1·51. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser. Es geht bei 30° in Monohydrat über. Wenn man die Flasche, in welcher sich eine Krystallisation des Salzes *b* gebildet hat, öffnet und die Mutterlauge abgiesst, so gesteht diese sofort zu einer Krystallmasse des Salzes $Na_2CO_3 + 10H_2O$. In Berührung mit der Luft oder anderen Körpern wird das *b*-Salz undurchsichtig und erwärmt sich etwas. LOEWEL hat die Bildung des *b*-Salzes unter den verschiedensten Umständen beobachtet. Zur Reindarstellung desselben empfiehlt L., in eine Flasche 40 Gramm Sodakrystalle und 8—10 Gramm Wasser zu füllen, die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen und die Flasche dann mit einem, zwei gebogene Röhrchen tragenden Korke zu verschliessen. Man bringt dann in die auf 10 bis 15° abgekühlte Flasche 36-grädigen und 40° warmen Spiritus, das doppelte Volumen der Lösung, und verschliesst die Flasche mit einem gewöhnlichen Stopfen. Die Alkoholschicht nimmt allmählich Lösungswasser auf und veranlasst an der Trennungsstelle beider Schichten die Bildung der rechteckigen Tafeln des *b*-Salzes. Bisweilen tritt die Krystallisation nach längerer Zeit plötzlich ein.

Das Hydrat $Na_2CO_3 + 10H_2O$, die gewöhnlichen Sodakrystalle bildend, krystallisirt im monoklinen System und bildet grosse rhomboidale Prismen oder abgestumpfte, an der Basis vereinigte Pyramiden. Das Vol. Gew. wird angegeben zu 1·423 [HAIDINGER (237)], 1·4402 bei 16° [STOLBA (263)], 1·454 (JOULE und PLAYFAIR], 1·456 bei 19° (FAVRE und VALSON), 1·463 (BUIGNET,) 1·479 [SCHIFF 264)].

Es schmilzt in seinem Krystallwasser bei 32·5° (MÜLLER), bei 34° nach LÖWEL, bei 34·5 nach DEBRAY. Die Verflüssigung ist indessen selbst bei 38°, der dem Löslichkeitsmaximum entsprechenden Temperatur, nicht vollständig: es bleibt immer etwas Monohydrat ungelöst. Die wässrige Schmelzflüssigkeit dagegen enthält mehr als 10 Mol. Wasser, nämlich auf 100 Thle. Wasser kommen 51·67 Thle. wasserfreies Carbonat (LÖWEL). Das verflüssigte Salz wird bei 33·5° fest [SCHINDLER (258)].

Das Hydrat mit $10H_2O$ verwittert rasch an der Luft, indem es 5fach gewässertes Salz bildet, bei 31° Monohydrat. Im trockenen Vacuum giebt es leicht $9H_2O$ ab. Die Löslichkeit des Salzes nach LÖWEL ist oben bereits angegeben.

Die Lösungswärme des Salzes $Na_2CO_3 + 10H_2O$ beträgt nach THOMSEN — 16·2 Cal. Bei der Krystallisation des Salzes wird also eine gleiche Menge Wärme entwickelt. RÜDORFF (266) hat beim Lösen von 40 Thln. Sodakrystallen in 100 Thln. Wasser von 10·7° eine Temperaturerniedrigung bis auf 1·6° beobachtet. Der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung liegt bei — 2°.

Das Hydrat ist unlöslich in Alkohol, löslich in etwa dem gleichen Gewichte Glycerin bei 15·5°.

Ein Hydrat $Na_2CO_3 + 15H_2O$ wurde von JACQUELAIN (267) durch Abkühlen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung auf 20° erhalten.

Trinatriumtetracarbonat, $3Na_2O \cdot 4CO_2 + 5H_2O$ oder $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 + 2H_2O$, entsteht leicht, wenn man eine Lösung von Kochsalz, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat eindampft und den Rückstand mit wenig Wasser aufkocht. Aus der abdecantirten Lösung scheidet sich das Salz sofort aus. Dasselbe bildet feine, sich verfilzende Nadeln. Man erhält das Salz auch,

wenn man 100 Thle. zerriebene Sodakrystalle, 20 Thle. gepulvertes Natriumbicarbonat und 20 Thle. Wasser mischt, ohne dass die Temperatur über 20° steigt. Wenn man dann gelinde erwärmt, so bemerkt man bei 25° die Vereinigung des neutralen und des sauren Carbonats, indem sich eine reichliche Krystallisation der filzartig verwachsenen Nadeln bildet.

Das Salz zeigt, wie DEMONDÉSIR (268) hervorhebt, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Trona und des Urao. In reinem Wasser ist das Salz nur unterhalb 25°, und in Gegenwart eines Ueberschusses von neutralem Carbonat beständig. In Kochsalzlösungen, in denen es übrigens wenig löslich ist, ist es sehr beständig und verliert selbst in Siedehitze nur langsam Kohlensäure.

Ein von WATTS und RICHARDS (272) neuerdings dargestelltes Natriumcarbonat von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 + 2H_2O$ ist auch technisch von Bedeutung. Man stellt eine wässrige Lösung her, welche 3 Aequiv. Natron und 4 Aequiv. Kohlensäure enthält, und lässt dieselbe bei einer Temperatur von nicht unter 35° krystallisiren. Man erhält eine solche Lösung mit Hülfe von Natriumbicarbonat, dem man durch Erhitzen $\frac{1}{3}$ seiner Kohlensäure entzieht, oder indem man einer warmen Lösung von 84 Thln. Natriumbicarbonat 106 Thle. Soda zusetzt. Man kann auch die Bicarbonatlösung durch Kochen von $\frac{1}{3}$ Kohlensäure befreien oder dieselbe mit Aetzalkali oder einer alkalischen Erde in entsprechender Menge behandeln. Das Salz krystallisirt leicht, kann also gut gereinigt werden, enthält aber bei weitem weniger Krystallwasser, als in Sodakrystallen enthalten ist.

Natriumsesquicarbonat, $Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 + 3H_2O$, entsteht beim Kochen und folgendem Erkaltenlassen einer Lösung von Natriumbicarbonat [H. ROSE (269)], sowie beim Verdunsten der Natriumbicarbonatlösung im Vacuum (DÖBEREINER). WINKLER (270) hat es durch Zusatz von 1920 Thln. Alkohol zu einer Lösung von 100 Thln. Natriumcarbonat und 150 Thln. Natriumbicarbonat in 1920 Thln. Wasser, so dass beide Flüssigkeiten sich nicht mit einander mischen, erhalten. Das Sesquicarbonat scheidet sich in der Trennungssphäre aus, während ein Gemisch von neutralem und Bicarbonat auf dem Boden des Gefässes auskrystallisirt.

Wenn man Natriumbicarbonat auf 200° erwärmt, oder 1 Mol. krystallisirtes neutrales Carbonat mit 2 Mol. Bicarbonat schmilzt und das Gemisch trocknet, so erhält man nach R. HERRMANN eine Masse, die an feuchter Luft allmählich glänzende Krystalle des Sesquicarbonats bildet.

Das Salz ist in Wasser löslicher als das Bicarbonat, aber weniger löslich als das neutrale Carbonat. POGGIALE (271) giebt folgende Zahlen. 100 Thle. Wasser lösen bei

	$Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3$	$Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 + 3H_2O$
0°	12·63	16·60
10	15·50	20·53
20	18·30	24·55
30	21·15	28·48
40	23·95	32·51
50	26·78	36·66
60	29·68	40·97
70	32·55	45·30
80	35·80	50·32
90	38·63	54·77
100	41·59	59·48

Die Lösungen des Sesquicarbonats geben beim Eindampfen eine Krystallisation von neutralem und Bicarbonat.

Natriumbicarbonat, doppeltkohlensaures Natrium, Mononatriumcarbonat, $NaHCO_3$. In grossem Maassstabe wird dies Salz, wie wir gesehen haben, in der Ammoniaksodafabrikation gebildet. Ferner wird es technisch dargestellt durch Behandlung nicht verwitterter Krystallsoda mit Kohlensäure. Die Krystalle befinden sich in dünner Schicht auf durchlöcherten Böden in einer gemauerten Kammer, in welche Verbrennungskohlensäure, natürliche oder solche aus Kalköfen, oder, wo dies thunlich ist, solche aus Gärkellern geleitet wird. Das Krystallwasser der Soda fliesst in den unteren Theil des Raumes, indem es lösliche Verunreinigungen der Soda, Natriumchlorid und -sulfat mitnimmt. Das so erhaltene Bicarbonat ist daher sehr rein.

Berzelius empfahl, ein pulverförmiges, inniges Gemisch von 4 Thln. verwitterter Soda und 1 Thl. Krystallsoda mit Kohlensäure zu behandeln und die Masse dann mit wenig Wasser auszuwaschen. Auch durch Einleiten von Kohlensäure in eine concentrirte Natriumcarbonatlösung wird Bicarbonat ausgefällt; ebenso durch vorsichtigen Zusatz der entsprechenden Menge einer stärkeren Säure.

Das Natriumbicarbonat bildet rechtwinklige Prismen von schwach alkalischer Reaction. Ihr Vol.-Gew. ist 2·163 (Buignet), 2·2208 bei 16° (Stolba). Es ist in Wasser viel weniger löslicher als das neutrale Carbonat. Dibbits (273) giebt folgende Löslichkeitszahlen. 100 Thle. Wasser lösen bei

0° . . .	6·90 Thle. $NaHCO_3$		35° . . .	11·90 Thle. $NaHCO_3$	
5 . . .	7·45 „	„	40 . . .	12·70 „	„
10 . . .	8·15 „	„	45 . . .	13·55 „	„
15 . . .	8·85 „	„	50 . . .	14·45 „	„
20 . . .	9·60 „	„	55 . . .	15·40 „	„
25 . . .	10·35 „	„	60 . . .	16·40 „	„
30 . . .	11·10 „	„			

Die Dichtigkeit der bei 16° gesättigten Lösung ist nach Stolba 1·06904.

Das Bicarbonat ist nach Balmain (274) in Lösungen von Kochsalz, sowie von Natriumsulfat fast unlöslich. An feuchter Luft wird das Bicarbonat undurchsichtig und stärker alkalisch, indem es sich langsam in Sesquicarbonat verwandelt. Mit Wasser befeuchtet, verliert es an der Luft so viel Kohlensäure, um so rascher, je höher die Temperatur ist, dass es zu neutralem Carbonat wird.

Die Lösungen geben im Vacuum Kohlensäure aus. Beim Kochen verliert die Lösung 20·46 % Kohlensäure von den 52·2 %, die darin enthalten sind (H. Rose). Nach Gautier ist die Dissociation des trocknen Salzes im Vacuum bei 20·25° kaum merklich, sehr stark in trockner Luft bei 100°, während die letzten Theile Kohlensäure und Wasser bei 115° fortgehen.

Das Natriumbicarbonat findet eine ausgedehnte Anwendung als schwaches Alkali und zur Entwicklung von Kohlensäure, so zur Darstellung von Sodawasser, von Brausepulver, als Medicament bei Verdauungsbeschwerden u. s. w.

Neutrales Carbonat im Bicarbonat lässt sich nach Hager (275) gut mit Quecksilberchlorür (Calomel) nachweisen. Ein Gemisch von 50 Grm. Calomel mit 1 Grm. Natriumbicarbonat und 1·5 Grm. Wasser wird nach 24 Stunden nicht schwarz; bei Gegenwart von neutralem Carbonat aber wird es mehr oder weniger grau.

Zum Nachweis von Natriumbicarbonat in neutralem Carbonat versetzt man nach KOHLMANN (276) die Lösung mit einem Körnchen Rosolsäure. Bei Abwesenheit von Bicarbonat bleibt die Lösung farblos, sonst tritt Rosa- bis Purpurfärbung ein. Ein noch empfindlicherer Indicator ist Phenolphtaleïn.

Natrium-Kaliumcarbonat, $NaKCO_3 + 3H_2O$, wurde von MARIGNAC durch Krystallisation der Lösung äquivalenter Mengen beider Salze erhalten. Es bildet schräge, monokline Prismen, welche verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Das Vol.-Gew. beträgt nach STOLBA 1·61 bis 1·63 bei 14°. Das Salz löst sich bei 12.5° in 75 Thln., bei 15° in 54 Thln. Wasser (STOLBA). Beim Verdampfen der Lösung erhält man Krystalle, die reicher an Natron sind, als das ursprünglich gelöste Salz, während die Mutterlauge ein entsprechendes Mehr an Kali enthält. Die Umkrystallisation des Doppelsalzes gelingt nur, wenn man es in einer Lösung von Kaliumcarbonat auflöst [STOLBA (263)].

Ein moleculares Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat schmilzt leichter als jedes der Salze für sich. Das Vol.-Gew. der geschmolzenen Masse liegt zwischen 2·53 und 2·56 (STOLBA). Die Lösungswärme des geschmolzenen Gemisches ist 4·11 Cal., die Summe der Lösungswärmen beider einzelnen Salze würde 5·88 Cal. sein. Nach zweimonatlicher Aufbewahrung ist die Lösungswärme 4·04 Cal. Das Salz ist also stabil. Es wird, selbst in der Kälte, unter Freiwerden von Wärme gebildet. Endothermisch dagegen sind die Systeme $Na_2CO_3 + K_2CO_3$; $K_2CO_3 + 2Na_2CO_3$; $2K_2CO_3 + 4Na_2CO_3$ [BERTHELOT und ISLOVAY (277)].

MARGUERITTE beschreibt ein Doppelsalz, $2Na_2CO_3 \cdot K_2CO_3 + 18H_2O$, welches MARIGNAC nicht erhalten hat.

Natrium-Magnesiumcarbonat, $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$, bildet nach DEVILLE kleine hexagonale Prismen, die durch Digestion von *Magnesia alba* mit einer Lösung von Natriumbicarbonat bei 70° entstehen.

Natrium-Bariumcarbonat. Molekulare Mengen beider Salze schmelzen bei Rothglut zu einer dünnen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt [BERTHIER (278)]. Ebenso verhalten sich Natrium- und Strontiumcarbonat.

Natrium-Calciumcarbonat entsteht beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen beider Carbonate. Bei Rothglut entweicht Kohlensäure und die Masse wird fest.

Das Hydrat $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 + 5H_2O$ kommt mineralisch als Gay-Lussit vor. Dies Mineral wurde von BOUSSINGAULT bei Merida in Süd-Amerika aufgefunden. Gay-Lussit bildet wasserhelle, monoklinische Krystalle, die an der Luft verwittern, sich nur spärlich in Wasser lösen und, bei 100° entwässert, mit Wasser eine Lösung von Natriumcarbonat geben, während Calciumcarbonat zurückbleibt [BOUSSINGAULT (279), H. ROSE (280)]. Dieselben Krystalle sind von REIDEMEISTER in den Rohsodalaugen aufgefunden worden.

Das Doppelcarbonat bildet sich stets, wenn amorpher gefällter kohlensaurer Kalk mit concentrirter Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleibt, oder wenn concentrirte Sodalösung mit nicht zu viel concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt wird.

Natrium-Ceriumcarbonat, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 2Na_2CO_3 + 2H_2O$, scheidet sich als weisses Pulver auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Lösung eines Cersalzes aus [JOLIN (281)].

Natrium-Didymcarbonat, $Di_2(CO_3)_3 \cdot 2Na_2CO_3 + 8H_2O$, entsteht durch die Einwirkung eines sehr grossen Ueberschusses von Soda auf Didymcarbonat

in der Wärme. Nach längerer Zeit bilden sich feine, biegsame Nadeln des Doppelsalzes.

Ein zweites Doppelcarbonat, $2Di_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 + 9H_2O$, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur als schweres krystallinisches Pulver [Cleve (282)].

Natrium-Kobaltocarbonat. Aus salpetersaurem Kobaltoxydul wird mit überschüssigem % gesättigtem Natriumcarbonat ein rosenrother Niederschlag gefällt, der alsbald Krystalle von zwei verschiedenen Formeln bildet, welche mechanisch von einander getrennt werden können.

Das Salz $Na_2CO_3 \cdot CoCO_3 + 4H_2O$ bildet glänzende, carminrothe, monoklinische Krystalle mit einem Stich ins Violette, welche sich mit Wasser zersetzen und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, Wasser und Kohlensäure verlieren.

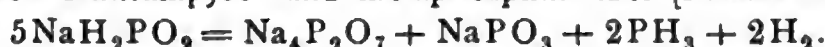
Das Salz $Na_2CO_3 \cdot CoCO_3 + 10H_2O$ bildet würfelähnliche Rhomboëder, die dunkler roth sind als das vorige Salz. Dieselben werden durch Wasser sogleich undurchsichtig.

Natrium-Kupfercarbonat, $CuCO_3 \cdot Na_2CO_3 + 3H_2O$, entsteht leicht durch Digestion von Kupfercarbonat mit einer Sodalösung bei 40—50°. Es krystallisirt in hexagonalen Prismen, die sich bei niedriger Temperatur in Natriumcarbonat, Kupferoxyd, Kohlensäure und Wasser zersetzen. Nach Struve bildet sich das Doppelsalz, wenn man die Lösungen von Kupfersulfat und Natriumbicarbonat durch Pergamentpapier getrennt zusammenbringt. Debray (283) hat das wasserfreie Doppelcarbonat durch Erwärmen von Natriumbicarbonat mit Kupfernitrat auf 160° dargestellt.

Natrium-Bleicarbonat, $Na_2CO_3 \cdot 4PbCO_3$, bildet sich nach Berzelius (203) wenn der durch Bleinitrat und Natriumcarbonat erhaltene Niederschlag mit überschüssigem Natriumcarbonat gekocht wird. Der bei 160° getrocknete Niederschlag entwickelt bei Glühen 15·18% Kohlensäure.

Carbaminsaures Natrium, $CO(NH_2)ONa + H_2O$, fällt auf Zusatz einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung zu einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak entweder krystallinisch, oder in Form eines bald erstarrenden Oeles. Das Salz bildet farblose Prismen, die sehr leicht verwittern und beim Erhitzen sich in Natriumcyanat und Wasser zersetzen [Drechsel (284)].

Natriumhypophosphit, unterphosphorigsaures Natrium, $NaH_2PO_2 + H_2O$, wird durch Zersetzung zwischen Calciumhypophosphit und Natriumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhalten (H. Rose). Man kann auch eine Lösung von unterphosphoriger Säure mit Natriumcarbonat sättigen und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lassen (Rammelsberg). Das Salz bildet rechtwinklige Tafeln, welche zerfliesslich und in absolutem Alkohol löslich sind. Bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure giebt das Salz 8·07%, bei 200° noch 6·44% Wasser aus. In noch höherer Temperatur zersetzt es sich und geht unter Entwicklung von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff in ein Gemisch von Natriumpyro- und metaphosphat über [Rammelsberg (285)].



$$5NaH_2PO_2 = Na_4P_2O_7 + NaPO_3 + 2PH_3 + 2H_2.$$

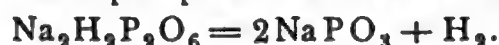
Natriumphosphit, phosphorigsaures Natrium, $Na_2HPO_3 + 5H_2O$, durch Neutralisation von phosphoriger Säure mit Natriumcarbonat und Verdampfen der Lösung im luftverdünnten Raum erhalten, bildet zerfliessliche Rhomboëder [H. Rose (286)]. Pringsheim und Kraut haben das Salz in 5 Centim. langen glänzenden Krystallen erhalten, welche über Schwefelsäure verwittern und bei 200 bis 250° Phosphorwasserstoff entwickeln, indem wesentlich Natriumphosphat zurückbleibt.

Saures Natriumphosphit. Eine Verbindung des Natriumphosphits mit phosphoriger Säure, $Na_2HPO_3 \cdot 2H_3PO_3 + H_2O$, hat WURTZ (287) durch Neutralisation eines Drittels einer Lösung von phosphoriger Säure, Zusatz der beiden andern Drittel und Verdampfen der Lösung in glänzenden hygroskopischen Prismen erhalten, welche bei 200° ihr Krystallwasser abgeben und bei 240 bis 250° sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Natriumphosphat zersetzen.

Basisches Natriumphosphit, Na_3PO_3 (?). Durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol. phosphoriger Säure mit 6 Mol. Natronhydrat und Zusatz von viel Alkohol scheidet sich nach CL. ZIMMERMANN (288) ein dicker Syrup ab, der nach dem Auswaschen mit Alkohol, bis dieser nicht mehr alkalisch reagirt, auf 1 Atom Phosphor 2·87—3·01 Atom Natrium enthält.

Natriumhypophosphat, unterphosphorsaures Natrium. Das saure Salz, Mononatriumhypophosphat, $NaH_3P_2O_6$ ist von SALZER (289) durch Krystallisation einer Lösung des Dinatriumsalzes in einem grossen Ueberschuss von Unterphosphorsäure dargestellt worden. Es bildet monokline Krystalle, aus deren Lösung beim Verdampfen das Dinatriumsalz krystallisirt.

Dinatriumhypophosphat, $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, entsteht nach SALZER, wenn man Phosphor in eine verdünnte Natronlösung (1:100) theilweise eintaucht, oder wenn man die durch langsame Oxydation von Phosphor in Wasser entstandene saure Flüssigkeit in eine gesättigte Lösung von Natriumacetat giesst, oder wenn man dieselbe zur Hälfte mit Natriumcarbonat sättigt und die andere Hälfte hinzufügt. Das Salz bildet monokline Tafeln, die sich in 45 Thln. kaltem und 5 Thln. heissem Wasser lösen. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich in Ammoniak. Beim Erwärmen wird es entwässert, schmilzt dann bei 250° und zersetzt sich bei Rothglut in Metaphosphat und Wasserstoff:



$$Na_2H_2P_2O_6 = 2NaPO_3 + H_2.$$

Trinatriumhypophosphat, $Na_3HP_2O_6 + 9H_2O$, entsteht, wenn man weniger als 1 Thl. krystallisirte Soda auf das vorige Salz einwirken lässt. Es bildet tafelförmige Krystalle, die sich in 22 Thln. Wasser lösen; die Lösung reagirt alkalisch. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser. In höherer Temperatur wird selbst entzündlicher Phosphorwasserstoft entwickelt.

Tetranatriumhypophosphat, $Na_4P_2O_6 + 10H_2O$. Das neutrale Salz entsteht durch Einwirkung von Sodalösung auf das Dinatriumsalz. Bei Anwendung von 1 Thl. des letzteren und 50 Thln. Wasser entstehen auf Zusatz einer concentrirten Lösung von etwas mehr als 1 Thl. Soda allmählich glänzende monokline Krystalle, auf Zusatz eines Ueberschusses von Soda fällt das Salz in Flocken aus. Das neutrale Salz löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser; aus der Lösung in heissem Wasser krystallisirt ein Gemisch von saurem und neutralem Salz (SALZER).

Pentanatriumdihypophosphat, $Na_5H_3(P_2O_6)_2 + 20H_2O$, entsteht durch Sättigung des Dinatriumsalzes mit dem gleichen Gewicht Soda und bildet monokline Tafeln von alkalischer Reaction. Es löst sich in 22 Thln. Wasser. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und entwickelt bei gesteigerter Temperatur selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas (SALZER).

Phosphorsaures Natrium. a) Natriumorthophosphate. 1. Neutrales Salz, Trinatriumorthophosphat, $Na_3PO_4 + 10H_2O$. Dies Hydrat hat RAMMELSBERG (290) durch Umkrystallisiren der rothgelben Krystalle erhalten, welche aus der Aetznatron-Mutterlauge von der Krystallisation der Soda sich bis-

weilen ausscheiden. Das Phosphat bildet farblose, durchsichtige Oktaëder von alkalischer Reaktion. Sie schmelzen bei 100° im Krystallwasser, verlieren bei 110° 48·71 % desselben und den Rest, 2·46 %, oberhalb 250°. Wenn die wässrige Lösung dieses Hydrats in einer Kohlensäure-Atmosphäre verdampft wird, so erfolgen Krystalle von Soda und Dinatriumphosphat.

Das Hydrat $Na_3PO_4 + 12H_2O$ entsteht, wenn man concentrirte Lösungen von Binatriumphosphat und Natronhydrat in molekularem Verhältniss mischt und die Lösung eindampft. Auf trocknem Wege erhält man das Trinatriumorthophosphat, wenn man Dinatriumorthophosphat oder Natriumpyro- oder -metaphosphat mit der entsprechenden Menge Soda oder Natron zusammenschmilzt.

Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes in 100 Thln. Wasser ist bei

0°	1·5 Thle.
10	4·1 „
20	11 „
30	20 „
40	31 „
50	43 „
60	55 „
70	69 „
80	81 „
90	95 „
100	108 „

Das Hydrat bildet sechsseitige, rhomboëdrische Blätter vom Vol.-Gew. 1·618, welche bei 76·7° und bei 100° 55·19 % Wasser verlieren. Um das restirende 1 Mol. H_2O zu verjagen, muss man die pulverisirte Masse auf über 200° erhitzen. Leichter vollzieht sich die Entwässerung bei Gegenwart von Bleioxyd oder Natriummetaphosphat [GRAHAM (293)]. Das Hydrat löst sich in 5·1 Thln. Wasser von 15°. Das Vol.-Gew. der wässrigen Lösungen ist nach SCHIFF (291):

Proc. Na_3PO_4	Vol.-Gew.
5	1·0218
10	1·0445
15	1·0681
20	1·0925

Die Lösung reagirt alkalisch; durch Einwirkung von Kohlensäure auf dieselbe entsteht Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat. Es scheint in der wässrigen Lösung eine Dissociation in Natron und zweibasisches Salz stattzufinden. Hierfür sprechen auch die thermochemischen Untersuchungen von BERTHELOT und LOUGVININE (291). Mit salpetersaurem Silber giebt die Lösung einen gelben Niederschlag von Silberorthophosphat.

Das feste Hydrat absorbirt Schwefligsäuregas, wobei es zerfliesst. Auf Zusatz von Alkohol fällt saures Phosphat aus, während Natriumbisulfit in Lösung bleibt.

2. Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4. Dies ist das gewöhnlich phosphorsaures Natrium schlechthin genannte Salz. Zu seiner Darstellung digerirt man 3 Thle. Knochenasche mit 2 Thln. conc. Schwefelsäure, die mit 24 Thln. Wasser verdünnt worden ist. Die vom Calciumsulfat getrennte Lösung wird eingedampft und von noch ausgeschiedenem Gips wiederum filtrirt. Die saure Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Natiumcarbonat in geringem Ueberschuss versetzt.

Man filtrirt von etwas ausgeschiedenem dreibasischem Calciumphosphat und Calciumcarbonat und dampft die Lösung zur Krystallisation ein (BERZELIUS).

Wenn man die bei der Leimdarstellung aus Knochen benutzte Salzsäure verwendet, so wird die gelöste Phosphorsäure zunächst durch Kalkmilch gefällt und das Calciumphosphat dann durch Schwefelsäure zersetzt (GRÄGER).

Nach BOBLIQUE (294) mischt man 100 Thle. mineralisches Kalkphosphat mit 60 Thln. Eisenerz und bringt das Gemisch, mit Brennstoffschichten abwechselnd, in den Hochofen. Beim Niederschmelzen entsteht neben leicht schmelzbarer Schlacke ein Phosphoreisen mit 15—20% Phosphor. Dies wird zerkleinert und mit 3 Thln. Natriumcarbonat und 0·2 Thln. Kohle im Sodaofen geschmolzen. Es bildet sich unlösliches Ferro-Natriumsulfid und Natriumphosphat, das man mit Wasser in Lösung bringt. Das Doppelsulfid wird einem Röstprocess unterworfen.

Wasserfreies Dinatriumphosphat wird durch Entwässern des Hydrats mit $12H_2O$ bei 100° erhalten. Das Salz bildet eine weisse Masse, welche beim Glühen schmilzt, wobei es unter Wasserabgabe in Pyrophosphat übergeht.

Ein Hydrat, $Na_2HPO_4 + 7H_2O$, scheidet sich nach CLARKE (295) aus Lösungen, welche bei 33° krystallisiren. Es bildet rhombische Prismen, die mit dem entsprechenden Natriumarseniat isomorph sind.

Das Hydrat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ ist das gewöhnliche Phosphat. Es krystallisirt in monoklinen Säulen vom Vol.-Gew. 1·5235 (STOLBA), 1·525 (SCHIFF), 1·55 (BUIGNET), 1·586 bei 0°, beim Schmelzpunkt und wieder erstarrt [KOPP (197)]. Die Krystalle schmelzen bei 36·4° [PERSON (196)], 35° (KOPP). Man kann die geschmolzene Masse bis auf 20° abkühlen, ohne dass Erstarrung eintritt. Das Hydrat verwittert an der Luft, indem es $5H_2O$ verliert. Die Dissociationsspannung ist für eine bestimmte Temperatur constant, bis das Salz die Zusammensetzung des Hydrats mit $7H_2O$ hat; dann wird die Tension geringer, so dass man nach DEBRAY (298) das Hydrat mit $12H_2O$ als eine Verbindung des Hydrats $Na_2HPO_4 + 7H_2O$ mit Wasser ansehen muss. Bei 100° oder in der Luftleere giebt das Salz sein Wasser vollständig ab. Bei 300° verliert es Constitutionswasser und geht in Pyrophosphat über. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes ist + 5·6 Cal., die des Salzes mit $7H_2O$ ist — 11 Cal., die des Hydrats mit $12H_2O$ ist — 22·1 Cal. [PFAUNDLER (299)]. Nach RÜDORFF (266) sinkt beim Lösen von 14 Thln. des Hydrats in 100 Thln. Wasser von 10·8° die Temperatur auf 3·7°.

MULDER giebt folgende Löslichkeitstabelle. 100 Thle. Wasser lösen bei:

0°	2·5 Thle.	Na_2HPO_4		55°	87·7 Thle.	Na_2HPO_4
5	2·8 „	„		60	91·6 „	„
10	3·9 „	„		65	93·8 „	„
15	5·8 „	„		70	95·0 „	„
20	9·3 „	„		75	95·8 „	„
25	15·4 „	„		80	96·6 „	„
30	24·1 „	„		85	97·2 „	„
35	39·3 „	„		90	97·8 „	„
40	63·9 „	„		95	98·4 „	„
45	74·8 „	„		100	98·8 „	„
50	82·5 „	„		105	99·5 „	„

Die gesättigte Lösung siedet bei 106·4° (MULDER) und gefriert bei — 0·45° (RÜDORFF).

Das Volumengewicht der Lösungen bei 19° wird von SCHIFF wie folgt angegeben.

Proc.	Vol.-Gew.	Proc.	Vol.-Gew.
2	1·0083	8	1·0332
4	1·0116	10	1·0418
6	1·0250	12	1·0503

Natriumphosphatlösungen absorbiren Kohlensäure weit stärker, als dies von reinem Wasser geschieht. Nach LIEBIG findet dabei eine chemische Bindung statt, da die Volumina des absorbirten Gases nicht proportional dem Drucke zunehmen. FERNET hat dies bestättigt und gezeigt, dass die Löslichkeit der Kohlensäure der in Wasser entspricht unter Addition derjenigen Menge, die ein Molecül Kohlensäure auf ein Mol. Natriumphosphat darstellt. Nach HEIDENHAIN und L. MEYER (300) ist die Kohlensäureabsorption indessen eine Funktion des Druckes bei bestimmter Temperatur und Concentration der Lösung.

Salpetersaures Silber erzeugt in der Natriumphosphatlösung einen gelben Niederschlag von neutralem phosphorsaurem Silber, wobei Salpetersäure frei wird.



$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

3. Mononatriumphosphat, saures Phosphat, $NaH_2PO_4 + H_2O$, entsteht durch Zusatz von Phosphorsäure zu der Lösung des vorigen Salzes, bis Chlorbarium keinen Niederschlag mehr damit hervorbringt, und Eindampfen bis zur Krystallisation (MITSCHERLICH). Wenn man eine Lösung des Trinatriumphosphats mit Phosphorsäure versetzt, bis die alkalische Reaction aufhört, so scheiden sich zunächst Krystalle des Dinatrium-, dann solche des Mononatriumphosphats aus (BERZELIUS). Auch durch Zusatz von Alkohol zu einer Lösung des Dinatriumphosphats in Salpetersäure fällt saures Phosphat aus [SCHWARZENBERG (301)].

Das Salz ist dimorph, indem es in zwei Formen des rhombischen Systems krystallisirt. Das Volumengewicht ist nach SCHIFF (291) 2·040. Es reagirt sauer. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Bei stärkerem Erhitzen geht es in Pyro- dann in Metaphosphat über. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, wobei 2 Mol. Salpetersäure entstehen.

Natrium-Kaliumphosphat, $NaKHPO_4 + 7H_2O$, bildet sich durch Neutralisation der Lösung des sauren Kaliumphosphats mit Soda. Nach LIEBIG kann man Phosphorsäurelösung mit Kalilauge neutralisiren und der Flüssigkeit dann Kochsalz zusetzen. Das Doppelsalz krystallisirt aus, während Chlorkalium in Lösung bleibt. Das Natriumkaliumphosphat bildet monokline Krystalle, welche mit dem Salz $Na_2HPO_4 + 7H_2O$ isomorph sind, vom Vol.-Gew. 1·671.

Natrium-Ammoniumphosphat, $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$. Dieses Salz wird gewöhnlich als Phosphorsalz bezeichnet, wurde früher auch mikrokosmisches Salz genannt. Es kann aus dem Urin, nach Zersetzung der Harnstoffe, durch Verdampfen gewonnen werden, wird deshalb auch Harnsalz genannt. Man stellt es dar durch Auflösen von 6—7 Thln. gewöhnlichem Natriumphosphat in 2 Thln. warmem Wasser und Zusatz von 1 Thl. gepulvertem Salmiak zu dieser Lösung. Die filtrirte Lösung giebt beim Abkühlen Krystalle des Salzes. Man darf dieselbe nicht verdampfen, weil sich event. Ammoniak verflüchtigen würde. Man kann auch direct Binatriumphosphat und Ammoniumphosphat vereinigen, indem man 5 Thle. des ersteren und 2 Thle. des letzteren in möglichst wenig warmem Wasser löst.

Das Phosphorsalz krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die an der Luft Krystallwasser und einen Thl. des Ammoniaks verlieren. Es ist sehr löslich in Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es leicht in seinem Krystallwasser, welches allmählich nebst dem Ammoniak entweicht, indem es beim Glühen im Natriummetaphosphat übergeht Es wird ebenso wie der Borax in der Löthrohranalyse verwendet. Die zurückbleibende Metaphosphatperle behält nach dem Erkalten ihre Durchsichtigkeit.

Natrium-Magnesiumphosphat, $NaMgPO_4 + 9H_2O$, entsteht durch Auflösen von Magnesia in saurem Natriumphosphat. Es bildet mikroskopische Prismen, die bei 110° 8 Mol. H_2O abgeben [SCHRÖDER und VIOLET (306)].

Natrium-Berylliumphosphat, $BeNaPO_4$ entsteht nach WALROTH (307) durch Einwirkung schmelzenden Phosphorsalzes auf Beryllerde.

Natrium-Ammonium-Berylliumphosphat, $BeNa_2(NH_4)_2(PO_4)_2 + 7H_3O$, fällt nach SCHEFFER als krystallinisches Pulver beim Vermischen von Berylliumnitrat, Salmiak und Natriumphosphat.

Natrium-Bariumorthophosphat wird durch Glühen molecularer Mengen Bariumpyrophosphat und Natriumcarbonat gebildet. Beim Auswaschen mit heissem Wasser wird das Salz zersetzt. [H. ROSE (309)].

Natrium-Strontiumorthophosphat, $NaSr(PO_4)$, wird wie das Bariumdoppelsalz erhalten (H. ROSE), desgleichen das Natrium-Strontiumpyro- und trimeterphosphat.

Natrium-Calciumorthophosphat. Ausser dem wie die entpsrechende Bariumverbindung erhältlichen Salze existirt vielleicht noch ein lösliches Doppelphosphat, welches man erhält, wenn ein Gemenge von mehr als 1 Mol. Natriumpyrophosphat mit 1 Mol. Calciumcarbonat einer schwachen Gluthhitze ausgesetzt wird; wenigstens geht beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser Calciumorthophosphat in Lösung (H ROSE).

Natrium-Kobaltophosphat, $Co_3(PO_4)_2 \cdot 2Na_2HPO_4 + 8H_2O$. Wenn der aus Kobaltoxydulsalzen durch überschüssiges Binatriumphosphat gefällte amorphe Niederschlag 15—20 Tage hindurch mit überschüssigem Natriumphosphat bei 80° digerirt wird, so löst er sich zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher allmählich blaue Krystalle anschiessen [DEBRAY (313)].

Natrium-Kupferorthophosphat. Nach WEINHECK fällt beim Mischen einer Lösung von 3 Mol. Kupfersulfat und einer warmen Lösung von 4 Mol. Dinatriumphosphat ein Niederschlag, der bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung $9CuO \cdot 2Na_2O \cdot 4P_2O_5$ hat.

b) Natriumpyrophosphat. Das saure Salz, $Na_2H_2P_2O_7$, entsteht aus dem sauren Orthophosphat beim Erhitzen auf 190—204° (GRAHAM). Nach SCHWARZENBERG (301) löst man das neutrale Pyrophosphat in Essigsäure und fällt die Lösung mit Alkohol. Das Salz bildet ein krystallinisches Pulver, dessen wässrige Lösung sauer reagirt und durch Kochen nicht verändert wird. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat unter Freiwerden von Salpetersäure. Das Salz verliert bei 220° so viel Wasser, dass dann ein Natriumtetraphosphat $Na_4H_2P_4O_{13}$ vorhanden ist (FLEITMANN und HENNFBERG).

Das Hydrat, $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung des vorigen Salzes in grossen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen. Zusatz von Natriumacetat soll die Krystallisation begünstigen.

Neutrales Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, entsteht durch Glühen

des Dinatriumorthophosphats. Es bildet eine undurchsichtige krystallinische Masse, die in heissem Wasser löslich ist. Die Lösung reagirt alkalisch. Es schmilzt bei starker Rothgluth zu einem durchsichtigen Glase. Im Wasserdampfstrome stark geglüht, geht es unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff in Orthophosphat über [STRUVE (315)]. Mit der gleichen Menge Salmiak erhitzt, bildet es Metaphosphat und Chlornatrium; bei Anwendung von 5 bis 8 Thln. Salmiak entweicht dabei Phosphortrichlorür. Das Vol.-Gew. ist 2·534 (SCHRÖDER), 2·385 bei 17° (CLARKE).

Das Hydrat $Na_4P_2O_4 + 10H_2O$ krystallisirt beim Abkühlen der wässrigen Lösung des vorigen Salzes. Es bildet monokline Säulen, deren Vol.-Gew. nach CLARKE 1·7726 bei 21° ist. Das Salz ist in Wasser weniger löslich als das Dinatriumorthophosphat. POGGIALE (316) giebt folgende Zahlen:

Temp.	Wasserfreies Salz	Hydrat
0°	3.16	5·41
10	3·95	6·81
20	6·23	10·92
30	9·95	18·11
40	13·50	24·97
50	17·45	33·25
60	21·83	44·07
70	25·62	52·11
80	30·04	63·40
90	35·11	77·47
100	40·26	93·11

In der Lösung verursacht Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $Ag_4P_2O_7$. Das Pyrophosphat scheidet sich aus seinen Lösungen aus auf Zusatz von Salmiak oder concentrirter Ammoniakflüssigkeit [WINKLER, UELSMANN (317)].

Natrium-Kaliumpyrophosphat, $Na_2K_2P_2O_7 + 12H_2O$, entsteht bei starkem Eindampfen einer Lösung des sauren Salzes, welche mit Kalilauge versetzt ist, in Form durchsichtiger, monokliner Nadeln (SCHWARZENBERG).

Natrium-Lithiumphosphate. Aus der Lösung eines Lithiumsalzes in Phosphorsäure und nach Zusatz von Natriumcarbonat hat BERZELIUS durch Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein Salz $Li_2Na_2P_2O_7$ erhalten, welches in kaltem Wasser ganz unlöslich, in warmem Wasser wenig löslich ist. RAMMELSBERG (302) hat dies bestätigt, seine Produkte zeigten aber einen wechselnden Gehalt an Lithion und Natron; indessen scheint kein Pyrophosphat, sondern ein Orthophosphat zu entstehen. Nach LIEBIG (303) ist der schwerlösliche Körper Lithiumphosphat, vermischt mit etwas Natriumcarbonat, da derselbe mit Säure stets aufbraust. FRESENIUS (304) bestätigte dies. Neuerdings haben KRAUT, NAHNSEN und CUNO (305) aus Natriumpyrophosphat und Chlorlithium durch Erwärmen der Lösungen der in verschiedenen Verhältnissen gemischten Salze mehrere Doppelverbindungen dargestellt, z. B.

$Li_2Na_2P_2O_7$ aus 1 Mol. Chorlithium und 1 Mol. Natriumpyrophosphat,
$Li_3NaP_2O_7$ aus 2 Mol. Chlorid und 1 Mol. Pyrophosphat.

Natriumbariumpyrophosphat. Auf Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung von Natriumpyrophosphat, so dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der beim Auswaschen mit reinem oder ammoniakalischem Wasser sich zersetzt, in pyrophosphorsaurem Natrium unlöslich, in Säuren leicht löslich ist [BAER (310)].

Natrium-Calciumpyrophosphat, $Na_2CaP_2O_7 + 4H_2O$, ist von BAER wie das Bariumdoppelsalz erhalten worden.

Natrium-Ammonium-Manganopyrophosphat, $Na(NH_4)MnP_2O_7 + 3H_2O$, bildet den flockigen Niederschlag, der durch Versetzen von Natriumpyrophosphatlösung mit Mangansulfat und Ammoniak erzeugt wird. Derselbe verwandelt sich bald in ein gelblichweisses Krystallmehl. Das Salz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen entwickelt es Wasser und Ammoniak und hinterlässt eine grauweisse, amorphe Masse, deren Lösung saure Reaction zeigt [OTTO (312)].

Natrium-Manganopyrophosphat, $2Na_4P_2O_7 \cdot 3Mn_2P_2O_7 + 24H_2O$, bildet sich allmählich, wenn Manganopyrophosphat längere Zeit mit Natriumpyrophosphat in Berührung bleibt. Das Salz schmilzt zu einem dunkelrothen Glase, welches beim langsamen Erstarren hellroth und krystallinisch wird. Es ist in Wasser sehr schwer löslich.

Es giebt noch ein zweites Doppelsalz, $Na_4P_2O_7 \cdot Mn_2P_2O_7 + 9H_2O$. Wenn man Natriumpyrophosphatlösung mit Mangansulfat versetzt, so lange als der Niederschlag sich wieder auflöst, so bilden sich nach längerem Stehen, rascher beim Kochen, Bündel von mikroskopischen Prismen obigen Salzes. Dieselben sind in Wasser äusserst schwer löslich [PAHL (318)]. Die ursprüngliche Lösung wird weder durch Ammoniak, noch durch Schwefelammonium gefällt [H. ROSE (319)]. Der Niederschlag, welchen Mangansulfat in Natriumhexametaphosphatlösung erzeugt, löst sich im Ueberschuss des Natriumsalzes, und aus der Lösung wird durch Schwefelammon Mangansulfid gefällt (H. ROSE).

Natrium-Cadmiumpyrophoshat, $Na_2CdP_2O_7$. Cadmiumoxyd löst sich leicht in schmelzendem Phosphorsalz zu einem farblosen Glas, in welchem nach WALROTH (307) obiges Salz enthalten ist.

Natrium-Ceriumpyrophosphat, $CeNa_2P_2O_7$, entsteht nach WALROTH (307) durch Einwirkung schmelzenden Phosphorsalzes auf Ceroxyd. Mikroskopische Prismen.

NatriumErbiumpyrophosphat, $ErNa_2P_2O_7$, rosarothes Krystallpulver, in analoger Weise wie das vorige Salz entstehend (WALROTH). Desgl. Natrium-Lanthanpyrophosphat.

Natrium-Kupferpyrophosphat. Beim Zusammenbringen der Lösungen äquivalenter Mengen Kupfernitrat und Natriumpyrophosphat scheiden sich nach PERSOZ himmelblaue Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2P_2O_7 \cdot Na_4P_2O_7 + 12H_2O$ aus. Nach FLEITMANN und HENNEBERG enthält das bei 100° getrocknete Salz 1 Mol. Wasser. Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes scheidet sich durch freiwillige Verdunstung das Salz $Cu_2P_2O_7 \cdot 3Na_4P_2O_7 + 24H_2O$ aus [PERSOZ (320)]. Wenn man gefälltes Kupferpyrophosphat mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat digerirt, so erhält man beim Erkalten der Lösung weisse Krystallkrusten des Salzes $2Cu_2P_2O_7 \cdot CuNa_2P_2O_7 + 7H_2O$. Aus der Mutterlauge scheiden sich die beiden vorhergehenden Salze aus.

Natrium-Bleipyrophosphat, $PbNa_2P_2O_7$, entsteht nach GERHARDT (321) durch Kochen von Bleipyrophosphat mit überschüssiger Natriumpyrophosphatlösung als körniger, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

c) Natriummetaphosphat. Man kennt die Natriumsalze der verschiedenen polymeren Metaphosphorsäuren.

Natriummonometaphosphat, $NaPO_3$, entsteht auf verschiedene Weise, nach FLEITMANN direkt, wenn man Aetznatron mit Phosphorsäure in geringem

Ueberschuss stark erhitzt, nach MADRELL (322), wenn man 2 Thle. Natriumnitrat mit 1 Thl. syrupdicker Phosphorsäure zusammenschmilzt und das Lösliche der Schmelze mit Wasser auszieht. Bei tagelangem Erhitzen des Mononatriumortho- oder pyrophosphats auf 205 bis 248° enthält die Masse noch 2·73 % Wasser, bei 315° noch 0·37 %. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser bleibt ein 7 bis 18 % betragender Rückstand von Metaphosphat; das Waschwasser enthält Pyrophosphat und Polymetaphosphate. Durch Erhitzen von saurem Ortho- oder Pyrophosphat auf dunkle Rothglut bleibt nach GRAHAM eine schlackenartige, harte Masse, die aus Metaphosphat besteht. Ferner erhält man das letztere, wenn man neutrales Pyrophosphat oder gewöhnliches Dinatriumphosphat im Gemisch mit Salmiak rasch zum Glühen bringt. Der Rückstand besteht aus Metaphosphat und Chlornatrium [JAMIESON (322)].



$$Na_4P_2O_7 + 2NH_4Cl = 2NaPO_3 + 2NaCl + 2NH_3 + H_2O.$$

Das Metaphosphat bildet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Nach LIEBIG (303) verwandelt es sich durch längeres Kochen mit Alkalilauge in Orthophosphat. Es schmilzt bei Rothglut, indem es sich in Hexametaphosphat verwandelt [FLEITMANN und HENNEBERG (311)].

Natriumdimetaphosphat, $Na_2P_2O_6 + 2H_2O$, entsteht nach FLEITMANN (323) durch Digeriren von dimetaphosphorsaurem Kupfer mit einer heissen Lösung von Schwefelnatrium unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren. Die Lösung wird zur Kystallisation eingedampft. Die Krystalle werden durch Lösen in Wasser und Fällen mittelst Alkohols gereinigt.

Das Salz bildet schöne Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Es schmilzt bei Rothglut. Bei raschem Abkühlen der geschmolzenen Masse polymerisirt sich das Salz zu Hexametaphosphat. Das wasserfreie Dimetaphosphat zieht begierig Wasser an und zeigt beim Befeuchten mit Wasser Temperaturerhöhung. Das gewässerte Salz löst sich in 7·2 Thln. kaltem Wasser. Nach anhaltendem Kochen reagirt die Lösung sauer, indem gewöhnliches Dinatriumphosphat entsteht. Dasselbe zeigt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren. Das Dimetaphosphat löst sich in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Alkohol unverändert gefällt.

Natrium-Kaliumdimetaphosphat, $NaKP_2O_6 + H_2O$, fällt beim Mischen der Lösungen von Natrium- und Kaliumdimetaphosphat als krystallinischer Niederschlag oder durch Zersetzung des Kalium- oder Natriumdimetaphosphats mit Chlornatrium, bezw. Chlorkalium. Durch Auflösen in Wasser erhält man das Salz in grossen Krystallen, die einen Theil Wasser bei 250°, den Rest beim Glühen abgeben. Bei höherer Temperatur schmilzt das Salz zu einem Glas. Es löst sich in 24 Thln. kaltem Wasser.

Natrium-Kobaltometaphosphat, $(Co(PO_3)_2 \cdot 2NaPO_3$. Wenn Natriumphosphat mit Kobaltosulfat zum Syrup eingedampft und der Rückstand auf 316° erhitzt wird, so erhält man ein rosafarbenes Doppelsalz, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starker Schwefelsäure löslich ist [(MADDREL (322)].

Natriumtrimetaphosphat, $Na_3P_3O_9 + 3H_2O$. Man erhitzt nach FLEITMANN und HENNEBERG (311) eine grosse Menge Hexametaphosphat zum Schmelzen und lässt sehr langsam erkalten. Die Krystallmasse giebt mit wenig warmem Wasser eine Lösung, die sich in zwei Schichten trennt; die obere enthält Trimetaphosphat, die untere Hexametaphosphat. Man erhält das Salz ferner durch vorsichtiges Erhitzen von Natrium-Ammoniumphosphat, ohne dass die Schmelztemperatur erreicht wird. Man zerreibt die Masse, welche noch sauer reagiren

muss und erhitzt von neuem unter Umrühren, um ein Zusammenbacken zu vermeiden, bis die Reaction der Masse nur noch ganz schwach sauer reagirt. Man behandelt dieselbe dann mit kaltem Wasser, wobei ein Rückstand von Monometaphosphat bleibt. Die Lösung liefert beim Eindampfen bei etwa 30° das Trimetaphosphat.

Das Salz bildet schiefe, rhombische Prismen, welche im Vacuum 24·63 % Wasser ausgeben und 24·94 % bei 100°, bei höherer Temperatur entweichen noch 1·18 %, und es tritt dann Schmelzung ein. Das gewässerte Salz löst sich in 4·5 Thln. kaltem Wasser. Beim Kochen reagirt die Lösung sauer, indem Mononatriumorthophosphat entsteht. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Natrium-Bariumtrimetaphosphat, $NaBaP_3O_9 + 8H_2O$, krystallisirt aus einer Mischung von trimetaphosphorsaurem Natrium und Chlorbarium in steinförmig gruppirten Krystallen [FLEITMANN und HENNEBERG (311)]. Dieselben verlieren im Wasserbade 5 Mol. H_2O, die übrigen drei bei stärkerem Erhitzen. Das geschmolzene, nicht das schwach geglühte, Salz löst sich leicht in Säuren.

Natrium-Calciumtrimetaphosphat, $NaCaP_3O_9 + 3H_2O$, entsteht wie das Bariumdoppelsalz und bildet glänzende Nadeln, die beim Erhitzen erst 3 Mol. H_2O abgeben, dann bei Rothgluth schmelzen (FLEITMANN und HENNEBERG).

Natriumtetrametaphosphat, $Na_4P_4O_{12} + 2H_2O$, wird durch Zersetzung der Tetrametaphosphate des Bleis, Cadmiums oder Wismuths mit Schwefelnatriumlösung erhalten. Nach FLEITMANN (323) benetzt man das fein gepulverte Bleisalz mit Schwefelleberlösung. Das Gemisch wird warm und bläht sich auf. Nur wenn das Bleisalz nicht gereinigt war und viel amorphes Salz enthielt, kann man aus dem zähen, schwarzen Kuchen mittelst Wassers das Natriumtetrametaphosphat in Lösung bringen, aus welcher es durch Alkohol gefällt wird. Dasselbe bildet eine durchsichtige, rissige Masse, welche durch Glühen in Hexametaphosphat übergeht.

Ein Hexanatriumtetrametaphosphat, $Na_6P_4O_{13}$, welches sich von der Säure $P_4O_7(OH)_6$ ableitet, und das auch als eine Verbindung von Natriumpyrophosphat und Natriummetaphosphat, $Na_4P_2O_7 \cdot 2NaPO_3$, angesehen werden kann, entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Pyrophosphat und 76.9 Thln. Hexametaphosphat oder von 100 Thln. Trinatriumorthophosphat und 187 Thln. Hexametaphosphat. Die nach dem Erkalten krystallinische Masse wird gepulvert und nach und nach in siedendes Wasser eingetragen, so zwar, dass nicht alles gelöst wird. Die filtrirte Lösung wird möglichst rasch abgekühlt, worauf sich Prismen des Hydrats $Na_6P_4O_{13} + 18H_2O$ ausscheiden, während in der Mutterlauge etwas während der Lösung entstandenes saures Orthophosphat enthalten ist. Durch Abdampfen derselben, Glühen des Rückstandes und Auslaugen desselben mit Wasser erhält man eine neue Krystallisation.

Das Salz bildet Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Es löst sich langsam in 2 Thln. kaltem Wasser zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die allmählich, rasch beim Sieden, in Folge der Bildung von Orthophosphat eine saure Reation annimmt (FLEITMANN und HENNEBERG, UELSMANN).

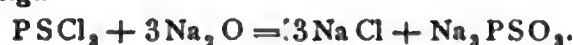
Natriumhexametaphosphat, $Na_6P_6O_{18}$, entsteht durch Schmelzen des sauren Natriumphosphats $NaH_2PO_4 + H_2O$ oder des Natrium-Ammoniumphosphats (Phosphorsalz) $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$, sowie es auch das Endproduct der Einwirkung der Wärme auf die übrigen Metaphosphate ist (GRAHAM). Man muss die Schmelze rasch abkühlen, um die Rückbildung von Trimetaphosphat zu vermeiden. Nach JAMIESON (324) entsteht das Salz neben Chlornatrium, wenn man

ein Gemenge gleicher Theile Natriumpyrophosphat und Salmiak rasch zum Glühen erhitzt.

Das Salz bildet eine farblose, glasige Masse von schwach saurer Reaction, zerfliesslich an der Luft, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässrige Lösung giebt beim Verdunsten eine durchsichtige, gummiartige Masse, die etwa 1 Mol. Wasser zurückhält und beim Erhitzen auf 204° in Pyrophosphat übergeht. Das Hexametaphosphat hat, wie der Borax, die Eigenschaft, viele Metalloxyde aufzulösen. Hierauf beruht die Anwendung des Phosphorsalzes in der Lötrohranalyse, indem dies Salz beim Glühen in Hexametaphosphat übergeht.

Natriumdekametaphosphat, $Na_{12}P_{10}O_{31}$ entsteht nach FLEITMANN und HENNEBERG durch Schmelzen eines Gemisches von 307·5 Thlu. Hexamtaphosphat mit 100 Thln. Pyrophosphat als glasige Masse, dessen wässrige Lösung nur schwierig zur Krystallisation gebracht werden kann.

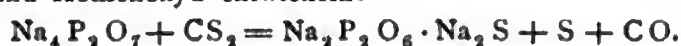
Natriumsulfophosphat, Na_3PSO_3. Zur Darstellung dieses von WURTZ entdeckten Salzes erwärmt man Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge im Ueberschuss auf dem Wasserbade. Bei der lebhaft eintretenden Reaction destillirt etwas Phosphorsulfochlorid nebst Wasserdampf ab. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, die man abtropfen lässt und durch Umkrystallisiren reinigt.



$$PSCl_3 + 3Na_2O = 3NaCl + Na_3PSO_3.$$

Wenn Natron nicht im Ueberschuss vorhanden ist, so wird die Lösung allmählich sauer, und die freie Sulphophosphorsäure zersetzt sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Das Salz bildet glänzende sechsseitige Blätter, die an trockener Luft verwittern. Sie sind sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Halogene wirken zersetzend, indem sie sich mit einem Theil Natrium verbinden und Schwefel frei machen. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Phosphat unter Abscheidung von Schwefel. Nicht oxydirend wirkende Säuren setzen die Sulfophosphorsäure in Freiheit. Beim Kochen zersetzt diese sich in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure.

Natriummetaphosphat-Natriumsulfid, $2NaPO_3 \cdot Na_2S$, entsteht nach W. MÜLLER (325) als grauweisse Masse, wenn man Natriumpyrophosphat in Schwefelkohlenstoffdampf glüht, wobei sich Schwefel und Kohlenoxyd entwickeln:



$$Na_4P_2O_7 + CS_2 = Na_2P_2O_6 \cdot Na_2S + S + CO.$$

Die Verbindung ist in Wasser löslich und entwickelt Schwefelwasserstoff bei der Behandlung mit Säuren.

Natriumarsenit, Na_2HAsO_3, entsteht durch Digeriren von Natronhydrat mit arseniger Säure als syrupdicke Masse, aus der nur schwierig kleine Krystallkörner zu erhalten sind. Nach BERZELIUS entstehen Salze durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure mit Natriumcarbonat. Aus der wässrigen Lösung kann man keine Krystalle erhalten. PASTEUR (326) hat aus arseniger Säure und Natron Salze erhalten, welche den Kaliumsalzen entsprechen.

Natriumarseniat. Das neutrale Salz, $Na_3AsO_4 + 12H_2O$, wird durch Glühen von Arsensäure mit überschüssigem Natriumcarbonat oder durch Versetzen einer Lösung von Dinatriumarseniat oder Arsensäure mit der entsprechenden Menge Aetznatron erhalten. Das Salz ist mit dem Trinatriumphosphat isomorph. Die Krystalle, deren Vol.-Gew. 1·762 [SCHIFF (327)] ist, schmelzen bei 85·5°. In 100 Thln. Wasser von 15·5° lösen sich 28 Thle. Die Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Dinatriumarseniat, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, entsteht, wenn man eine heisse Arsensäurelösung so lange mit Soda versetzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist, und dann unter 18° die Lösung eindampft [FRESENIUS (328)]. Das Salz bildet grosse Prismen, isomorph mit dem gewöhnlichen Dinatriumphosphat, vom

Vol.-Gew. 1·87 (SCHIFF). Dieselben verwittern an der Luft und sind leicht löslich. Die Lösung reagirt alkalisch. Wenn die Lösung bei einer Temperatur über 18°, bei 18 bis 20°, verdunstet, so krystallisirt ein Hydrat mit $8H_2O$, welches nicht verwittert (GMELIN).

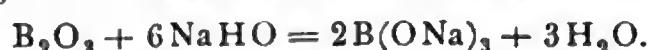
Mononatriumarseniat, $NaH_2AsO_4 + 2H_2O$, bildet sich, wenn die Lösung des vorigen Salzes mit der entsprechenden Menge Arsensäure versetzt, d. h. bis Chlorbariumlösung nicht mehr davon gefällt wird. Das Salz krystallisirt in grossen rhombischen, nicht verwitternden Krystallen vom Vol.-Gew. 2·535 (SCHIFF), die in Wasser sehr löslich sind.

Natrium-Kaliumarseniat, $NaKHAsO_4 + 8H_2O$, entsteht durch Neutralisation des Dinatrium- (oder Dikalium)-arsenats mit Kalium- (bezw. Natrium-) carbonat. Es gleicht dem entsprechenden Doppelphosphat. Sein Vol.-Gew. ist 1·884.

Ein unreines Natriumarseniat wird im Grossen dargestellt, indem man Arsenigsäureanhydrid in Natronlauge auflöst, der Lösung Natriumnitrat hinzusetzt, eindampft und den Rückstand glüht. Dies Präparat wird in der Cattundruckerei und besonders in der Türkischrothfärberei als Ersatz des Kuhkothbades benutzt.

Dinatriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$, entsteht als körniger Niederschlag, wenn die Lösung des Dikaliumpyroantimoniats (Kaliummetaantimoniats; vergl. Bd. 5, pag. 456) mit der Lösung eines Natriumsalzes versetzt wird. 1 Thl. des Salzes löst sich in 350 Thln. kochendem Wasser. Bei 200° verliert es 6 Mol. Wasser. Nach HEFFTER geht es beim Glühen in Natriummetaantimoniat, $NaSbO_3$, über. Der voluminöse Niederschlag, der in einer Lösung des gummiartigen Kaliumantimoniats hervorgebracht wird, ist wahrscheinlich Natriummetaantimoniat. Derselbe wird bald körnig.

Natriumborate. Ein Hexanatriumtetraborat, $Na_6B_4O_9$ oder $B_4O_3(ONa)_6$ entsteht nach ARFVEDSON, wenn man 1 Mol. Borax mit 2 Mol. Natriumcarbonat schmilzt. BLOXAM (329) hat durch Schmelzen von 1 Mol. Borsäureanhydrid mit überschüssigem Natronhydrat die Entwicklung von 3 Mol. Wasser beobachtet, was auf die Bildung von Trinatriumorthoborat schliessen lässt:



$$B_2O_3 + 6NaHO = 2B(ONa)_3 + 3H_2O.$$

Durch Verdampfen einer wässrigen Lösung von 3 Mol. Borsäureanhydrid und 1 Mol. Natriumcarbonat wurde die gesammte Kohlensäure ausgetrieben. TATE (330) giebt an, dass die Borsäure die Salpetersäure des Nitrats austreibt.

Natriumsulfat wird bei der Schmelztemperatur des Gusseisens zum Theil durch Borsäure zersetzt.

Natriummetaborat, $NaBO_2$ oder $BO \cdot ONa$, entsteht durch Erhitzen von 191 Thln. oktraedrischem Borax mit 53 Thln. Natriumcarbonat auf Silberschmelztemperatur. Wenn man eine Schmelze von Borax und Aetznatron langsam erkalten lässt und den noch flüssigen Theil von bereits gebildeten Krystallen abgiesst, so stellt sich das Salz in Form von durchsichtigen sechsseitigen Tafeln dar [WUNDER (331)].

Nach STROMEYER scheidet sich aus dem Gemisch der alkoholischen Lösungen von Borsäure und Aetznatron, wenn letzteres in grossem Ueberschuss angewendet wird, ein dickes Liquidum aus, welches bald eine Krystallmasse von Metaborat bildet.

Das Hydrat $NaBO_2 + 2H_2O$ (oder $B(OH)_2ONa + H_2O$) krystallisirt aus einer stark eingedampften Lösung von Borax und überschüssigem Natronhydrat

in Form grosser durchsichtiger monokliner Prismen, die an der Luft verwittern. Sie bilden mit Wasser leicht eine alkalisch reagirende Lösung (BENEDIKT).

Das Hydrat, $NaBO_2 + 3H_2O$, krystallisirt nach BERZELIUS, wenn man die durch wässrige Schmelzung des vierfach gewässerten Salzes erhaltene Lösung lange Zeit hindurch der Temperatur von 0° aussetzt.

Das Hydrat $NaBO_2' + 4H_2O$ wird erhalten, wenn man das wasserfreie Metaborat in wenig mehr als der erforderlichen Menge heissem Wasser löst und die Lösung langsam im geschlossenen Gefässe erkalten lässt [DITSCHEINER (333)]. BENEDIKT (332) empfiehlt, eine Lösung von Borax, die mit der äquivalenten Menge Natron versetzt ist, einzudampfen. Das Salz bildet kurze, sechsflächige Prismen, die bei 57° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Aus der erhaltenen Lösung entstehen Krystalle des Hydrats mit 2 oder solche des Hydrats mit 3 Mol. Wasser. Bei höherer Temperatur entweicht Wasser, indem die Masse sich aufbläht, und schliesslich tritt feuriger Fluss ein.

Das Natriummetaborat zieht Kohlensäure aus der Luft an, indem es in ein Gemisch von Borax und Natriumcarbonat übergeht. Auch die wässrige Lösung absorbirt Kohlensäure, die aber durch Kochen wieder ausgetrieben wird (BERZELIUS).

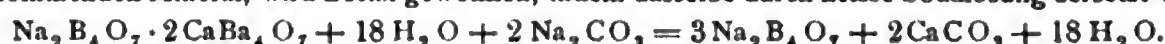
Binatriumtetraborat, Borax, $Na_2B_4O_7$. Dies Salz kommt in mehreren Binnenmeeren in Thibet, China, der südlichen Tartarei, Persien, Indien und Californien vor. Das beim Verdunsten des Wassers sich abscheidende Salz kommt unter dem Namen Tinkal in den Handel. Der 1856 entdeckte Borax-See in Californien liefert eine tägliche Ausbeute von 1·5 Ton rohem Borax. Der Tinkal bildet gelblichweise oder graue, fettig anzufühlende Krystallkrusten. Derselbe wird raffinirt, indem man ihn durch Waschen mit Natronlauge oder Kalkmilch von der fettartigen Beimengung befreit und dann umkrystallisirt.

Bei weitem mehr Borax wird mittelst der, besonders in den Suffionen Toskanas, natürlich vorkommenden Borsäure dargestellt. Man bringt 10 Hektoliter Wasser in einem mit Blei ausgekleideten Holzbottich durch Dampf zum Sieden, löst darin 1300 Kilogrm. Soda, sodann 1200 Kilogr. Borsäure auf, letztere wegen der starken Kohlensäureentwicklung in kleinen Portionen. Man lässt ungelöste Theile sich absetzen und zieht die klare Lösung von 21 bis 23° B. in die Krystallisirgefässe. Die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen kommt wieder in die Lösegefässe. Nach viermaliger Wiederholung ist dieselbe aber sehr reich an Natriumsulfat. Man zieht sie dann bei einer Temperatur von 32°, dem Löslichkeitsmaximum des Natriumsulfats, ab und lässt sie erkalten, wobei sich der grösste Theil des Sulfats ausscheidet. Die Mutterlauge von dieser Krystallisation wird weiter eingedampft, wodurch man eine neue Krystallisation von Borax erhält. Die Endlauge giebt beim Eindampfen Kochsalz und nach dem Erkalten noch einmal Borax. Der so erhaltene Borax wird noch durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in dem man ausser dem Borax noch 4 % von dessen Gewicht an Soda auflöst, umkrystallisirt. Die Ausscheidung oktaëdrischer Krystalle aus der 30° B. starken Lösung beginnt bei 79°. Wenn das Thermometer 56° zeigt, zieht man, falls man oktaëdrischen Borax darstellen will, die Mutterlauge ab, um die Bildung prismatischer Krystalle zu vermeiden. Um prismatische Krystalle zu erzeugen, giebt man der Lösung eine Concentration von 22° B. und lässt sie bis auf 27—28° abkühlen. Die losgeschlagenen Krystalle werden an trockener Luft aufbewahrt. Durch Einwirkung der Feuchtigkeit würden sie zerfallen, indem sich prismatischer Borax infolge des Eindringens von Wasser in die Krystallisation bilden kann.

LUNGE (334) hat eine Darstellung auf trockenem Wege vorgeschlagen. Die rohe Borsäure wird mit ihrem halben Gewicht calcinirter Soda in einem Muffelofen zusammengeschmolzen, wobei entweichendes kohlensaures Ammoniak condenisrt werden kann. Die durch Auslaugen der Schmelze erhaltene Lösung wird zur Beseitigung des aus dem eisernen Laugegefäss stammenden Eisenhydroxyds mit etwas Sodarückstand versetzt, wodurch Eisensulfid entsteht, das durch die

geringe Menge des gebildeten Calciumborates mit niedergerissen wird. Dann erfolgt die Krystallisation des Borax.

Auch aus dem Boronatrocalcit, einem namentlich in Tarapaca in Chile, sowie in Nevada vorkommenden Mineral, wird Borax gewonnen, indem dasselbe durch heisse Sodalösung zersetzt wird.



$$Na_2B_4O_7 \cdot 2CaBa_4O_7 + 18H_2O + 2Na_2CO_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2CaCO_3 + 18H_2O.$$

Oder das Mineral wird mit soviel Schwefelsäure behandelt, als das Calciumborat verlangt, und die vom Gips getrennte Lösung wird mit Soda neutralisirt.

Der auf obige Weise erhaltene Borax bildet quadratische Oktaëder von der Zusammensetzung $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ von dem Vol.-Gew. 1·815. Die Krystalle sind härter und fester als die des prismatischen Borax. Bei Einwirkung der Wärme schmilzt der Borax in seinem Krystallwasser, bläht sich dann unter Wasserabgabe stark auf und bildet endlich eine durchsichtige glasige Masse. Man nimmt häufig an, dass der oktraëdrische Borax in seinen Lösungen nur bei Temperaturen über 56° als solcher vorhanden ist, während bei gewöhnlicher Temperatur prismatischer Borax existirt. GERNEZ (335) hat indessen gezeigt, dass übersättigte Boraxlösungen, auf 8° abgekühlt, von selbst oktaëdrischen Borax ausscheiden.

Der prismatische Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, ist der gewöhnliche Borax. Derselbe bildet grosse, durchsichtige, monokline Krystalle vom Vol.-Gew. 1·757 (WATSON), 1·74 (PAYEN), 1·7156 bei 17° (STOLBA). Bei raschem Erhitzen decrepitiren die Krystalle, langsam erhitzt verhalten sie sich wie oktaëdrischer Borax, doch blähen sie sich stärker auf. Die prismatischen Krystalle erscheinen nur in Lösungen, wenn diese eine Temperatur unterhalb 56° haben. Uebersättigte Lösungen, aus welchen oktaëdrischer Borax ausgeschieden ist, bleiben bei Luftabschluss mit der prismatischen Modifikation übersättigt (GERNEZ).

Die Löslichkeitsverhältnisse werden von POGGIALE (336) folgendermaassen angegeben. 100 Thle. Wasser lösen bei

Temp.	Wasserfreier Borax	Prism. Borax
0°	1·49	2·83
10	2·42	4·65
20	4·05	7·88
30	6·00	11·90
40	8·79	17·90
50	12·33	27·41
60	18·09	40·43
70	24·22	57·85
80	31·17	76·19
90	40·14	116·66
100°	55·16	201·43

Die heiss gesättigte Lösung siedet bei 105° (GRIFFITH).

Der Borax findet eine ausgedehnte Anwendung, besonders wegen seines Lösungsvermögens in geschmolzenem Zustande (des Boraxglases) für Metalloxyde. Beim Löthen der Metalle bewirkt er, was durchaus nothwendig ist, dass die zu vereinigenden Stellen sowie das Loth blank und oxydfrei sind. Er dient als Flussmittel beim Metallschmelzen bei der Herstellung einiger stark lichtbrechender Glassorten, Glasuren, Email in der Porcellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firnissen, zum Härten von Gips; mit Casein giebt er ein gutes Klebmittel; in der Cattundruckerei dient er als Befestigungsmittel mineralischer Beizen; er wird ferner als Lösungsmittel einiger in Wasser schwer oder nicht löslicher Farbstoffe,

wie Curcuma, Kino, Sandelholz, benutzt und weiter auch als Waschmittel, vielfach als antiseptisches und Conservirungsmittel, besonders für Milch, sowie auch als Arzneimittel.

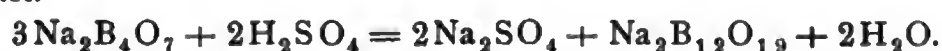
Natriumoctoborat, $Na_2B_8O_{13} + 10H_2O$, entsteht nach BOLLEY (337), wenn man das Lösungsgemisch äquivalenter Mengen Borax und Salmiak kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt.



$$2Na_2B_4O_7 + 2NH_4Cl = Na_2B_8O_{13} + 2NaCl + 2NH_3 + H_2O.$$

Aus der Flüssigkeit scheiden sich milchweisse Krystallkrusten aus. Das Salz löst sich in 5—6 Thln. kaltem Wasser. Die Lösung reagirt nicht alkalisch. Beim Erhitzen blähen sich die Krystalle weniger auf, als Borax.

Natriumdodekaborat, $Na_2B_{12}O_{19}$. TUNNERMANN (338) hat dies Salz in Form von Tafeln, welche 30% Krystallwasser enthalten, durch Zusatz von Borsäure zu Boraxlösung, bis die alkalische Reaction auflöst, und Verdampfen der Lösung erhalten. LAURENT (339) hat durch Zusatz von 2 Mol. Schwefelsäure zu 3 Mol. Boraxlösung eine völlig neutrale Lösung erhalten, in welcher dasselbe Salz enthalten ist.



$$3Na_2B_4O_7 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + Na_2B_{12}O_{19} + 2H_2O.$$

Natriumphosphoborat, $Na_4P_2O_7 \cdot B_2O_3$, soll sich nach PRINVAULT beim Zusammenschmelzen von Natriumpyrophosphat mit Borsäureanhydrid bilden. Durch Wasser oder Alkohol wird der Körper in 1 Mol. $Na_4P_2O_7$ und 1 Mol. B_2O_3 zersetzt.

Natriummetaborat-Fluornatrium, $NaBO_2 \cdot 3NaFl + 4H_2O$, entsteht nach BERZELIUS, wenn man die gemischten Salzlösungen zur Krystallisation bringt.

In gleicher Weise bildet sich das Doppelsalz $Na_2B_4O_7 \cdot 12NaFl + 22H_2O$.

Natrium-Calciumborat, $Na_2B_4O_7 \cdot 2CaB_4O_7$, kommt mineralisch als Boronatrocalcit in Chile, Provinz Tarapaca, in Form rundlicher Knollen vor vom Vol-Gew. 1·65]How (340)]. Nach RAMMELSBERG (341) ist die Zusammensetzung $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 6B_2O_3 + 18H_2O$, nach How, sowie nach KRAUL (342) $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 + 15H_2O$. Kochendes Wasser entzieht dem Körper nicht alles Natron. Aus der Lösung krystallisirt borsaures Calcium. Das Mineral löst sich leicht unter Ammoniakentwicklung in kochender Salmiaklösung.

Der in Neu-Schotland vorkommende Kryptomorphit hat nach How (343) die Zusammensetzung $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 9B_2O_3 + 12H_2O$. Derselbe bildet weisse erbsengrosse rundliche Massen.

Boronatrocalcit findet sich ferner in einem mächtigen Lager im nordwestlichen Nevada. Die Ablagerung (344) wird von der Central-Pacific-Eisenbahn durchschnitten. Der Boronatrocalcit wird auf Borax verarbeitet, indem derselbe feingepulvert durch Sodalösung bei 60° zersetzt wird. Oder das Mineral wird mit der zur Zersetzung des borsauren Calciums grade erforderlichen Menge Schwefelsäure behandelt, und die vom Gyps getrennte Lösung von Borax und Borsäure wird mit Soda neutralisirt.

Natriumsilicate. Kieselsäureanhydrid vereinigt sich beim Glühen mit Natron oder Natriumcarbonat. Kieselsäurehydrate lösen sich mit Leichtigkeit in heisser Natronlauge auf. Nach SCHEERER (345) ist die Aufnahmefähigkeit des Natrons für Kieselsäure mit der Bildung eines dreibasischen Silicats erschöpft. Dies Maximum wird durch Schmelzen von 1 Mol. Kieselsäure mit 50 Mol. Natriumcarbonat erreicht. Nimmt man weniger von letzterem, so entstehen bei Rothglut weniger basische Silicate. Wenn nicht über 3 Mol. Natriumcarbonat auf 2 Mol.

Kieselsäure kommen, so gelingt es, durch hinreichende Temperatursteigerung alle Kohlensäure auszutreiben.

Aus neueren Untersuchungen von MALLARD (346) ergiebt sich, dass die aus einem Gemisch von 1 Thl. Kieselsäure und 6 Thln. Natriumcarbonat entwickelte Kohlensäure für jede Temperatur eine bestimmte Grenze erreicht, die um so höher liegt, je höher die Temperatur ist. Ferner ist dabei die Massenwirkung von Einfluss, sowie die Entfernung der Kohlensäure von der Oberfläche der Schmelze. Immerhin strebt die Reaction einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht zwischen Metasilicat, Bilicat und Kieselsäure zu.

Natriummetasilicat, Na_2SiO_3. Man kennt mehrere krystallisirte Hydrate dieses Salzes.

Das Hydrat $Na_2SiO_3 + 5H_2O$ scheidet sich nach PETERSEN (347) in farblosen, grossen, monoklinischen Krystallen aus, wenn man die Lösung der okrigen Ausscheidung, die man beim Schmelzen von Rohsoda erhält, auf 37° B. eindampft. Das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser; das entwässerte Salz löst sich leicht wieder in Wasser.

Das Hydrat $Na_2SiO_3 + 6H_2O$ erhält man in schrägen triklinischen Prismen, wenn man in Natronlauge ein dem vorhandenen Gewicht Natron gleiches Gewicht Kieselsäure auflöst und die Lösung bis zur Syrupsdicke bei Luftabschluss eindampft. Dabei erfolgen auch Krystalle des Hydrats $Na_2SiO_3 + 9H_2O$ [FRITZSCHE (348)]. Beide Hydrate absorbiren Kohlensäure aus der Luft und schmelzen bei 40°.

Das Hydrat $Na_2SiO_3 + 8H_2O$ hat HERMANN (349) aus den Mutterlaugen von der Reinigung der Rohsoda erhalten. Nach AMMON (350) entsteht es, wenn man eine Natriumsilicatlösung bei Luftabschluss concentrirt und bei einer Temperatur von — 22° krystallisiren lässt, worauf man das Salz noch durch Umkrystallisiren reinigen muss. ORDWAY (351) hat das Salz durch Lösen von 2·25 Mol. SiO_2 in 1 Mol. NaHO und Versetzen der Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol, Auflösen des Niederschlags in dem gleichen Gewicht Natronlauge von 1·32 Vol.-Gew. und Umkrystallisiren der beim Erkalten der Lösung ausfallenden Krystallisation dargestellt.

Die monoklinen Krystalle verlieren 4 Mol. Wasser bei 100° oder im Vacuum; bei 150° beträgt der Wasserverlust 53·75%; die restirenden 0·37% gehen erst bei Rothglut fort. Sie schmelzen bei 45° zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder fest wird. Das vollständig entwässerte Salz hat seine Löslichkeit in Wasser nicht eingebüsst.

Natriumbisilicat, $Na_2Si_2O_5$. Durch Auflösen des fabrikmässig dargestellten Wasserglases, welches wesentlich ein Natriumtrisilicat $Na_2Si_3O_7$ ist, und Eindampfen der Lösung scheidet sich nach SCHEURER-KESTNER (352) Kieselsäure aus, bis die Zusammensetzung des gelösten Silicats nahezu der Formel $Na_2Si_2O_5$ entspricht. Diese Grenze wird erreicht, wenn die Lösung ein Vol.-Gew. 1·53 oder 50° B. zeigt.

Ungefähr dieselbe Zusammensetzung zeigte die Lösung, welche LIELEGG (353) erhielt durch Eindampfen einer Lösung von 274·6 Thln. SiO_2 auf 100 Thle. Na_2O, Glühen des Rückstandes und Behandeln desselben mit Wasser, wobei ein Theil Kieselsäure zurückbleibt.

Natriumtrisilicat, $Na_2Si_3O_7$, wurde von FORCHHAMMER (354) durch Schmelvon 3 Thln. Quarz mit 2 Thln. Natriumcarbonat als homogenes Glas erhalten. Nach dem Zerkleinern und Auswaschen mit kaltem Wasser löst man die Masse in heissem Wasser und versetzt die Lösung mit so viel Spiritus, dass 30% absoluter

Alkohol darin enthalten sind. Der weisse Niederschlag wird durch Umlösen und Wiederfällen gereinigt. Nach dem Trocknen bildet es eine durchsichtige firnissartige Masse. Das Wasserglas des Handels ist wesentlich Trisilicat.

Ein Hydrat, $Na_2Si_3O_7 + 3H_2O$, bildet sich nach SCHERER (345), wenn man einer Lösung von amorpher Kieselsäure in Natronlauge so viel Alkohol zusetzt, dass etwas mehr als die Hälfte Silicat gefällt wird. Der mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Niederschlag verliert 1 Mol. Wasser bei 100°, den Rest beim Glühen.

Natriumsilicat, $Na_2Si_4O_9 + 8H_2O$, bildet den durch concentrirte Ammoniaklösung in einer Wasserglaslösung hervorgebrachten Niederschlag.

Ein anderes Hydrat, $Na_2Si_4O_9 + 12H_2O$, entsteht, wenn man concentrirte heisse Natronlauge mit gelatinöser Kieselsäure sättigt und die Lösung bei 117° eintrocknet. Es bildet eine durchsichtige Masse, die zerfliesslihh ist, aber sich doch nur schwierig in Wasser löst. Beim Erhitzen bläht der Körper sich auf unter Wasserabgabe. Wenn die Lösung nur 3 bis 10 % Kieselsäure enthält und dann mit einer Säure neutralisirt wird, so gesteht dieselbe zu einer durchsichtigen, geléeartigen Masse von Tetrasilicat. Zu grosse Verdünnung oder Gegenwart von freier Säure verhindert, Ammoniaksalze begünstigen die Bildung von Gelée [WALKER (355)].

Es sind weiter noch Natriumsalze einiger Polykieselsäuren bekannt. ORDWAY beschreibt ein lösliches Silicat von der Zusammensetzung $Na_8Si_9O_{22}$. MITSCHERLICH hat 1 Mol. Natron mit 9 Mol. Kieselsäure noch zusammenschmelzen können, bei Vermehrung der Kieselsäure-Menge entsteht eine unschmelzbare Masse.

Nach FORHCHAMMER fällt beim Lösen von frischgefällter Kieselsäure in einer gesättigten siedenden Natriumcarbonatlösung, bis nichts mehr aufgenommen wird, aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag des Salzes $Na_2Si_{36}O_{72} + 4H_2O$.

Wasserglas. Dieses wichtige technische Product ist ein in Wasser lösliches kieselsaures Alkali, namentlich Natriumsilicat, von nicht immer gleicher Zusammensetzung, wesentlich aber Tri- und Tetrasilicat. Es wurde im J. 1818 von FUCHS in München entdeckt. Für die Bereitung von Natronwasserglas giebt derselbe die Vorschrift: 45 Thle. Quarz, 25 Thle. wasserfreies Natriumcarbonat und 3 Thle. Holzkohlen-Pulver werden zuammengeschmolzen. Die Kohle befördert die Zersetzung des Natriumcarbonats. Das Schmelzen wird in einem Flammofen oder in Glashäfen bei Weissgluth ausgeführt. Kaliwasserglas wird nach FUCHS (356) aus 45 Thln. Quarz, 30 Thln. Kaliumcarbonat und 5 Thln. Kohle; sog. Doppelwasserglas aus 152 Thln. Quarz, 54 Thln. calcinirter Soda, 70 Thln. Potasche; sog. Fixirungswasserglas aus 3 Thln. calcinirter Soda und 2 Thln. Quarzpulver geschmolzen. Es sind noch einige andere, wenig abweichende Verfahren im Gebrauch. Einige benutzen Feuerstein statt Quarz, und LIEBIG (357) machte zuerst auf die Infusorienerde als ein sich besonders gut eignendes Kieselsäure-Rohmaterial aufmerksam. Mittelst derselben kann man nach vorausgegangenem Glühen — und ebenso mit abgeschrecktem und gepulvertem Feuerstein — auch auf nassem Wege Wasserglas darstellen, indem man die Kieselsäure mit Aetznatronlauge in geschlossenen Kesseln unter einem Druck von 7 bis 8 Atm. kocht.

Das Wasserglas bildet eine ganz amorphe, glänzende, durchsichtige, farblose, meistens aber grünliche Masse, welche gewönlichem Glas sehr ähnlich sieht, aber in feingepulvertem Zustande bei längerem Kochen sich in Wasser auflöst. Solche Lösungen von 66§ und von 33§ kommen im Handel vor. Die Lösung wird durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung gallertiger Kieselsäure zersetzt. Durch Fällung der Lösung mit Alkohol erhält man das Wasserglas in einem Zustande, in welchem es leicht wieder in Wasser löslich ist. Die Verwendungen des Wasserglases sind sehr mannigfaltig. Die Lösung ertheilt porösen, mineralischen Stoffen eine grosse Härte. Es wird daher in grosser Menge zur Herstellung künstlicher Steine, sowie zum Erhärten von Häuserfaçaden, Statuen u. dergl. benutzt. Das Wasserglas besitzt auch stark verkittende Kraft. Im Gemisch mit Zinkoxyd oder Schlämmkreide bildet es einen guten Kitt für Glas, Porcellan und auch Metall. Wichtig ist seine Verwendung zur sog. stereochromischen Malerei. Es ist ferner ein Schutzmitttel gegen Feuersgefahr und wird deshalb zum Imprägniren von Holz, Leinwand, Theaterdecorationen u. s. w. benutzt. In der Kattundruckerei wird es als Fixirungsmittel für einige Farben, besonders Ultramarin, benutzt, auch als Beize für Theerfarbstoffe. Grosse Mengen werden als Ersatz oder Zusatz zur Seife verbraucht. Wegen seiner Alkalität, welche grösser als diejenige der Seife ist, ist es ein energisches Waschmittel, das sich auch mit hartem Wasser gut gebrauchen lässt. Mit den Kalksalzen desselben bilden sich Calciumsilicat und Kieselsäure, welche Stofle sich gut auswaschen lassen, während Kalkseife, abgesehen davon, dass ihre Entstehung einen Verlust an Seife bedingt, schwierig von der Faser zu entfernen ist. Die Eigenschaften des Wasserglases gestatten noch zahlreiche Anwendungen von geringerer Bedeutung (358); es soll auch ein gutes Mittel gegen Erysipelas sein (359).

Natrium-Calcium-Aluminiumsilicat kommt mineralisch, Pektolith genannt, von wechselnder Zusammensetzung in basaltischen Tuffen vor, z. B. bei Monzoni in Tirol.

Natriummolybdat, Na_2MoO_4, entsteht, wenn man äquivalente Mengen Molybdäntrioxyd oder Ammoniummolybdat und Natriumcarbonat zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst und die Lösung unter Vermeidung von Kohlensäure-Zutritt eindampft. Es bildet glänzende Schuppen, nach Svanberg und Struve spitze Rhomboëder.

Nach Gentele (360) scheiden sich aus einer in der Wärme hergestellten Lösung von Molybdäntrioxyd in Soda zwischen 0° und 6° grosse, gestreifte, dem Glaubersalz ähnliche Prismen von $Na_2MoO_4 + 10H_2O$ ab. Diese Krystalle verlieren leicht 8 Mol. Wasser und bilden dann kleine Rhomboëder von $Na_2MoO_4 + 2H_2O$.

Natriumbimolybdat, $Na_2Mo_2O_7$, wurde von Svanberg und Struve durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile als krystallinische Masse erhalten, die unter Wasser zu kleinen Nadeln zerfällt. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz, selbst nach dem Eindampfen bis zur Syrupconsistenz, nicht wieder aus. Nach längerer Zeit erst bilden sich mikroskopische Krystalle von der Zusammensetzung $Na_2Mo_2O_7 + H_2O$.

Ullik hat das Bimolybdat durch Zusammenschmelzen von Molybdäntrioxyd

und Natriumnitrat in den äquivalenten Verhältnissen erhalten. Beim Auswaschen der Schmelze mit Wasser bleibt das Salz in seidenartigen Krystallen zurück.

Natriumtrimolybdat, $Na_2Mo_3O_{10} + 7H_2O$, wurde von SVANBERG und STRUVE durch Lösen von Molybdäntrioxyd in Soda und Zusatz von überschüssiger Salpetersäure dargestellt. Der voluminöse Niederschlag wird umkrystallisirt.

ULLIK hat das Salz durch Lösen der berechneten Menge Trioxyd in Soda und Abdampfen der Lösung dargestellt, ferner durch Lösen von Trioxyd in siedender Sodalösung bis zur Sättigung, oder durch Behandlung der Lösung des Salzes $Na_6Mo_7O_{24}$ mit Essigsäure oder aus dem Octomolybdat durch Behandlung mit Soda. Bei rascherem Abdampfen der Lösung fällt das Hydrat $Na_2Mo_3O_{10} + 4H_2O$. Durch Glühen des Salzes im Wasserstoffstrom (SVANBERG und STRUVE) oder durch Schmelzen desselben mit Zink (ULLIK) entsteht krystallinisches Molybdänbioxyd.

Natriumtetramolybdat, $Na_2Mo_4O_{13} + 6H_2O$, bildet sich nach ULLIK auf Zusatz von Salzsäure zu dem neutralen Molybdat. Es bildet glänzende Krystallkrusten, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich. Durch schnelle Verdampfung der Lösung von Molybdänsäure in überschüssiger Soda hat ULLIK noch das Salz $Na_2Mo_4O_{13} + 5\frac{1}{2}H_2O$ erhalten.

Das Natriumheptamolybdat, $Na_6Mo_7O_{24} + 22H_2O$, wird leicht erhalten, wenn man die berechnete Menge Trioxyd in Natriumcarbonat löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt (DELAFONTAINE). Das Salz bildet grosse monokline Säulen, welche an der Luft verwittern und beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, welches bei höherer Temperatur entweicht. Das geschmolzene wasserfreie Salz erstarrt beim Erkalten in langen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind. ZENCKER gab diesem Salz die Formel $Na_8Mo_9O_{31} + 28H_2O$.

Natriumoctomolybdat, $Na_2Mo_8O_{27} + 17H_2O$, bildet sich auf Zusatz von 7 Aequiv. Salzsäure zu 8 Aequiv. neutralem Molybdat in Form von glasglänzenden, verwitternden Krystallen. An der Luft werden dieselben allmählich undurchsichtig und zerreiblich. Das Salz ist äusserst löslich in Wasser (ULLIK).

Natriumdekamolybdat. Das Salz $Na_2Mo_{10}O_{33} + 12H_2O$ entsteht nach ULLIK, wenn die Lösung des neutralen Natriummolybdats in einer hinreichenden Menge Salzsäure auf dem Wasserbad verdampft wird. Das krystallinische Pulver ist wenig löslich in Wasser. Ein Salz $Na_2Mo_{10}O_{31} + 21H_2O$ entsteht durch Einwirkung von Molybdänsäure auf das Natriumbi- oder trimolybdat. Die Krystalle verlieren leicht Wasser an der Luft und lösen sich ziemlich leicht in Wasser.

Kalium-Natriummolybdat, $K_2Na_4Mo_3O_{12} + 14H_2O$ entsteht nach ULLIK durch Behandeln des feuchten Kaliumtrimolybdats mit Natriumcarbonat oder durch Neutralisiren einer Lösung von Natriumtrimolybdat mit Kaliumcarbonat. Das Salz krystallisirt in durchsichtigen hexagonalen Prismen.

Natrium-Aluminiummolybdat, $Na_6Al_2Mo_{12}O_{42} + 22H_2O$ (oder $3Na_2Mo_3O_{10} \cdot Al_2(MoO_4)_3 + 22H_2O$?) bildet leicht lösliche Nadeln, die man durch Fällen von Kalialaun mit normalem molybdänsaurem Natrium, Lösen des Niederschlags in der Flüssigkeit durch Zusatz verdünnter Salzsäure und Krystallisiren aus der Lösung erhält. Das Salz verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure 11 Mol. H_2O (GENTELE).

Natriumaluminat. Die Lösung desselben gewinnt man im Grossen durch Auslaugen der gefritteten Masse, die man durch Glühen von 2 Thln. fein gepulvertem Bauxit mit 1 Thl. Natriumcarbonat erhält. Nach MALLARD erhält man durch Glühen äquivalenter Mengen reiner Thonerde und Natriumcarbonat ein Natriumaluminat von der Formel $Al_2O_3 \cdot Na_2O$ oder $Al_2O_2(ONa)_2$ in Form einer weissen Masse, welche leicht schmelzbar ist, sich völlig in kaltem Wasser auflöst und aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Kryolith wird durch Kalkmilch so zersetzt, dass neben unlöslichem Fluorcalcium eine Lösung von Natriumaluminat entsteht, die nach TISSIER (176) die Verbindung $Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$ oder $Al_2(ONa)_6$ enthält.

Nach C. BAYER existiren vier verschiedene Natriumaluminate. Das durch Schmelzen von Thonerde und Natron in den durch die Formel angegebenen Verhältnissen erzeugte normale Natriumaluminat $Al_2O_3 \cdot Na_2O$ oder $Al_2O_2(ONa)_2$ giebt mit Wasser eine unbeständige Lösung, aus welcher sich leicht ein Thonerdehydrat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ausscheidet. Wenn durch Schütteln der Lösung der Niederschlag nicht mehr zunimmt, so hat man eine beständige Lösung von $Al_2O_3 \cdot 6Na_2O$. Ein drittes Aluminat $Al_2O_3 \cdot 2Na_2O$ oder $Al_2O(ONa)_4$ erhält man, wenn das normale Aluminat in Wasser gelöst wird, welches die erforderliche Menge Natron enthält. Die Lösung ist beständig. Wird aber etwas Kohlensäure eingeleitet, oder wird etwas des wie oben freiwillig ausgefallenen Thonerdehydrats zugesetzt, so tritt Zersetzung ein, bis in der Lösung wieder das Aluminat $Al_2O_3 \cdot 6Na_2O$ erreicht ist. Das vierte Aluminat $Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$ oder $Al_2(ONa)_6$ bildet sich, wenn Thonerde mit überschüssigem Natriumcarbonat geglüht wird, wobei die Thonerde niemals mehr als 3 Mol. Kohlensäure aus, treibt. (Chem. Z. 12, pag. 1209; Techn. chem. Jahrb. 10, pag. 148; und 11 pag. 154).

Chromoxyd-Natron. Chromhydroxyd löst sich in Natron in der Kälte zu einer grasgrünen Flüssigkeit. Beim Sieden entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung grüner Flocken.

Natriumferrat, Na_2FeO_4, entsteht, wenn man Eisenpulver mit Natriumnitrat im Hessischen Tiegel glüht. Das Natriumnitrat wird schwieriger zersetzt, als Kaliumnitrat. FREMY (361) hat die Verbindung auf nassem Wege erhalten durch Einleiten von Chlor in concentrirte Natronlauge, in welcher Eisenhydrooxydul suspendirt war. Die Verbindung zeigt im allgemeinen die Eigenschaften des Kaliumferrats (Bd. III, 506).

Bleioxyd-Natron. Bleiglätte löst sich in heisser Natronlauge, auch in Sodalösung zu einer gelben nicht krystallisirenden Flüssigkeit auf [KARSTEN (362)].

Bleisuperoxyd-Natron, Natriumplumbat, Na_2PbO_3 entsteht durch Schmelzen von Bleisuperoxyd mit überschüssigem Natronhydrat im Silbertiegel, oder durch Kochen desselben mit sehr concentrirter Natronlauge. Aus dem wässrigen Auszug der Schmelze oder der letzteren Lösung scheiden sich beim Verdunsten farblose Rhomboëder aus, die sich in Natronlauge lösen, mit reinem Wasser sich unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzen [FREMY (363)].

Analytisches Verhalten.

Die Natriumsalze werden selbst in concentrirten Lösungen im Gegensatz zu Kaliumsalzen weder durch Platinchlorid, noch durch Aluminiumsulfat, noch durch Ueberchlorsäure gefällt.

Weinsäure erzeugt nur in concentrirten Lösungen von Natronhydrat oder von Natriumsalzen mit sehr schwachen Säuren und im Ueberschuss angewendet einen dicken voluminösen Niederschlag von Natriumbitartrat, der mit Kaliumbitartrat nicht verwechselt werden kann.

Kieselfluorwasserstoffsäure bildet in concentrirten Natronlösungen einen gallertartigen Niederschlag von Natriumfluosilicat.

Dikaliumpyroantimoniat (Kaliummetantimoniat) in kalischer Lösung fällt wässrig concentrirte Natriumlösungen ziemlich rasch ($Na_2H_2Sb_2O_7$). Durch Reibung der Gefässwände mit einem Glasstab wird die Bildung des Niederschlags beschleunigt. Der aus Oktaëdern und Prismen bestehende Niederschlag wird durch Säuren aufgelöst.

Die geringsten Spuren Natrium werden von dem Löthrohr oder in der Flamme des Bunsenbrenners durch die intensive Gelbfärbung der Flamme nachgewiesen.

Bestimmung des Natriums.

Man bestimmt das Natrium als Sulfat, Chlorid, Carbonat oder Nitrat. Natriumsalze organischer Säuren werden durch Glühen in Carbonate umgewandelt.

1. Bestimmung als Sulfat. Wenn die Lösung nur Natriumsulfat enthält, so genügt einfaches Abdampfen und Glühen des Rückstandes im Platintiegel. Wenn die Lösung auch Chlorid und Nitrat enthält, so dampft man nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure ein. Man glüht dann das entstandene Bisulfat und wägt das neutrale Sulfat. Das eine Aequivalent Schwefelsäure des Bisulfats wird leichter entfernt, wenn man vor dem Glühen ein Stückchen Ammoniumcarbonat hinzusetzt, um flüchtiges Ammoniumsulfat zu bilden, und dann erhitzt und dies Verfahren ein paar Mal bis zum constanten Gewicht wiederholt. Das gewogene Natriumsulfat muss sich ohne Rückstand im Wasser lösen.

2. Bestimmung als Chlorid. Man dampft die Lösung, die nur Chlornatrium enthalten soll, in einer Porcellanschale stark ein, bringt den Rückstand in einen gewogenen Platintiegel, rührt mit Wasser nach und dampft im Wasserbade zur Trockne ein. Das Glühen muss vorsichtig im bedeckten Tiegel und eben bis zum Schmelzen des Chlornatriums bei direkter Rothglut ausgeführt werden, da sich sonst leicht etwas Chlorid verflüchtigt.

3. Bestimmung als Carbonat. Die Lösung darf keine andere Säure als Kohlensäure enthalten. Man dampft ein und glüht den Rückstand mit etwas Ammoniumcarbonat, um vorhandene Spuren von Aetznatron zu carbonisiren, langsam bis zum Schmelzen des Salzes. Man kann die Bestimmung controliren, indem man das Carbonat durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure oder auch von Salmiak in Chlorid umwandelt und dieses wie vorhin bestimmt.

4. Bestimmung als Nitrat. Man dampft die Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne ein, bringt den Rückstand nebst dem Waschwasser in einen Platintiegel, trocknet wiederum und erhitzt schliesslich auf etwas über 100°, bis das Gewicht constant ist. Man darf nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil bei dieser Temperatur das Nitrat schon Sauerstoff ausgiebt. Man kann durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure das Nitrat in Chlorid bezw. Sulfat überführen und somit eine Controlbestimmung ausführen. Besser ist es, das Nitrat durch sehr allmähliges Erhitzen mit überschüssiger Oxalsäure bis auf dunkle Rothgluth in Carbonat umzuwandeln und dieses zu wägen.

5. Man kann das Natrium auch wie das Kalium in Form des Fluosilicats bestimmen. Der Niederschlag von Kieselfluornatrium wird filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen.

Trennung des Natrons von Kali. Man dampft die Lösung ein und bestimmt das Gewicht beider Alkalien als Chloride. Man löst den Rückstand in Wasser, säuert die Lösung mit Salzsäure an, und führt durch Zusatz von Platinchlorid beide Chloride in die Platindoppelsalze über. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, jedoch nicht soweit, dass Natriumplatinchlorid beim Erkalten auskrystallisirt. Das Kaliumplatinchlorid wird aus der Lösung durch Zusatz des gleichen Volumens 75grädigen Alkohols vollends ausgefällt. Nach 24 Stunden filtrirt man die alkoholische Lösung, welche von überschüssigem Platinchlorid gelb gefärbt sein muss, und wägt das Kaliumplatinchlorid.

Im Filtrat kann man das Natrium direkt bestimmen, indem man dasselbe zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht, bis das Platinchlorid zersetzt ist. Der Zusatz von etwas Oxalsäure beschleunigt die Zersetzung. Aus dem Rückstand zieht man das Chlornatrium mit Wasser aus und bestimmt dies wie gewöhnlich.

Man kann die Trennung des Kalis vom Natron auch mittelst Ueberchlorsäure ausführen. Sind die Chloride in Lösung, so fällt man mit überchlorsaurem Silber. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag von Chlorsilber wird gewogen, um das mit den Alkalimetallen verbundene Chlor zu bestimmen. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Kaliumperchlorat ungelöst lässt. Man führt dies durch Glühen in Chlorkalium über und bestimmt dessen Gewicht. Die alkoholische Lösung, welche die Perchlorate des Natriums und Silbers enthält, wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht und das Chlornatrium durch Wasser vom Chlorsilber getrennt, worauf man jenes wie gewöhnlich bestimmen kann.

Ueber die indirecte Analyse beider Alkalien vergl. Bd. 5, S. 466.

Technische Untersuchungsmethoden der Natriumverbindungen (364). Dieselben bestehen wesentlich in maassanalytischen, besonders alkalimetrischen Verfahren (vergl. Bd. 1, S. 589).

1. Steinsalz und Kochsalz. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit werden 5 Grm. des Salzes im bedeckten Platintiegel ganz allmählich bis zum Glühen erhitzt. Unlösliche Stoffe werden durch Lösen von 5 Grm. in Wasser, Filtriren, Glühen und Wägen des Rückstandes bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors löst man 5·85 Grm. Salz in Wasser zu 500 Cbcm. auf und titrirt 25 Cbcm. der Lösung mit $\frac{1}{10}$ Norm. Silbernitratlösung unter Zusatz von einfach chromsaurem Kalium, bis der Niederschlag nach dem Umschütteln schwach rosa gefärbt erscheint. Wenn man 0·2 Cbcm. für die Bildung von Silberchromat in Anrechnung bringt und den Rest mit 2 multiplicirt, so erhält man den Procentgehalt des Salzes an NaCl.

Wenn Jod in wägbarer Menge vorhanden ist, so bestimmt man dasselbe als Palladiumjodid.

Kalk bestimmt man in der nötigenfalls unter Zusatz von Salzsäure hergestellten Lösung von 5 Grm. durch Fällen mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak; ebenso Magnesia und Kali nach bekannten Methoden.

2. Sulfat. Man löst 20 Grm. zu 250 Cbcm. und bestimmt in 50 Cbcm. die Acidität (die durch freie Säuren, Natriumbisulfat und sauer reagirende Eisen-

und Thonerdesalze verursacht wird), nach Zusatz von Lackmusstinctur, Methylorange oder einen andern Indicator mit Normalnatronlauge. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen- und Thonerdesalzen setzt man ohne Indicator so viel Normalnatron zu, bis eine bleibende Trübung entsteht.

Zur Bestimmung des Chlornatriums neutralisirt man eine zweite Portion von 50 Cbcm. mit der eben gefundenen Menge Normalnatronlösung und titrirt mit $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung.

Eisen wird in der Lösung von 10 Grm. Sulfat nach Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul mittelst Zink und Schwefelsäure durch Titriren mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

Kalk, Magnesia, Thonerde werden nach gewöhnlicher gewichtsanalytischer Methode bestimmt. Zur Feststellung des Natriumsulfats löst man 1 Grm Sulfat auf, fällt die Erden durch Zusatz von Salmiak, Ammoniak und Ammoniumoxalat, dampft das Filtrat, mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzt, zur Trockne ein und glüht nach Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak und wägt. Von dem gefundenen Gewicht subtrahirt man das vorhin bestimmte Chlornatrium, berechnet auf Natriumsulfat ($1 NaCl = 1·2136 Na_2SO_4$) ferner die gefundene Menge Magnesia, berechnet auf $MgSO_4$.

3. Rohsoda. Man digerirt 50 Grm. mit 480 Cbcm. Wasser von 45°, wodurch 500 Cbcm. Flüssigkeit entstehen. Von der klaren Flüssigkeit benutzt man 10 Cbcm., um den alkalimetrischen Gesammtgehalt, d. h. den Gehalt an Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd und Schwefelnatrium, durch Titriren mit Salzsäure und Methylorange zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Aetznatrons versetzt man 20 Cbcm. der Lauge in einem 100 Cbcm.-Kolben mit überschüssigem Bariumchlorid, füllt bis zur Marke mit heissem Wasser auf, schüttelt und verkorkt die Flasche. Man giesst dann die Flüssigkeit durch ein Filter und titrirt 50 Cbcm. des Filtrats mit Normalsalzsäure. 1 Cbcm. Säure giebt 0·040 Grm. NaHO in 1 Grm. Rohsoda an. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium als Aetznatron bestimmt.

Schwefelnatrium ermittelt man in 10 Cbcm. der Lauge, indem man diese bis auf etwa 200 Cbcm. verdünnt, mit Essigsäure ansäuert und mit $\frac{1}{10}$ Norm. Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator titrirt. 1 Cbcm. derselben entspricht 0·0039 Grm. Na_2S.

Zur Bestimmung des Chlornatriums neutralisirt man 10 Cbcm. Lösung mit Norm. Salpetersäure, deren Menge sich aus dem zuerst beschriebenen Versuch ergiebt. Man treibt durch Kochen den Schwefetwasserstoff aus, filtrirt von etwa ausgeschiedenem Schwefel, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titrirt mit $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung, von welcher 1 Cbcm. 0·00585 Grm. NaCl anzeigt.

Natriumsulfat wird in 10 Cbcm. Lösung bestimmt, indem man dieselbe nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Chlorbarium fällt. Jeder Gewichtstheil Bariumsulfat entspricht 0·6094 Grm. Na_2SO_4.

4. Sodarückstand. Derselbe enthält etwa 40° Wasser, was man durch einen besonderen Versuch feststellt. Man wägt rasch 50 Grm. des feuchten Sodarückstandes ab und digerirt dieselben mit 490 Cbcm. Wasser, so dass man 500 Cbcm. Flüssigkeit erhält. Man ermittelt die Alkalität durch Eindampfen

von 50 Cbcm. zur Trockne unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, Verjagen der Ammoniaksalze aus dem Rückstande durch Erhitzen desselben, Lösen in Wasser und Titriren der filtrirten Lösung mit Norm. Salpetersäure.

Das Gesammt-Natron, einschliesslich der unlöslichen Natriumsalze, bestimmt man, indem man 17·71 Grm. Sodarückstand in einer Schale mit Schwefelsäure von 50° B. erhitzt, bis ein steifer Brei entstanden ist, dann völlig abdampft und die Schwefelsäure verjagt und den Inhalt der Schale mit heissem Wasser in einen 250 Cbcm.-Cylinder bringt. Hier setzt man zur Neutralisirung von noch vorhandener Säure und zur Fällung von Magnesia etwas Kalkmilch zu, füllt bis zur Marke, lässt absitzen und pipellirt 50 Cbcm. der klaren Lösung ab, die man mit 10 Cbcm. gesättigtem Barytwasser versetzt. Man filtrirt, fällt in 50 Cbcm. des Filtrats den Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen, filtrirt wieder und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure.

Zur Bestimmung des Schwefels kocht man 2 Grm. Rückstand mit Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium, wodurch man den in Form von Schwefelsäure vorhandenen Schwefel findet. Eine andere Portion von 2 Grm. wird mit starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, wodurch der Schwefel der übrigen Schwefefverbindungen zu Schwefelsäure oxydirt wird. Diese wird im Filtrat als Bariumsulfat gefällt, woraus man den Gesammtschwefelgehalt berechnet.

5. Handelssoda. Um die alkalimetrische Grädigkeit zu bestimmen, wägt man 26·5 Grm. ab, löst zu 500 Cbcm. und tritrirt 50 Cbcm. mit Salzsäure, die 36·5 Grm. HCl im Liter enthält. Dann entspricht 1 Cbcm. Säure 2 $\frac{8}{0}$ Na_2CO_3. Nach dem Gehalt der Soda an reinem Natriumcarbonat wird die Soda als x-procentig oder x-grädig bezeichnet. Die alkalimetrischen Grade bezeichnen indess in verschiedenen Ländern etwas Verschiedenes. In der folgenden Tabelle bezeichnen in der ersten Columne die sogen. GAY-LUSSAC-Grade die Gewichtsprocente an nutzbarem Natron Na_2O *(available soda)*, berechnet nach dem halben Moleculargewicht oder dem Aequivalent des Natrons = 31. Hierunter wird alles begriffen, was von der Probesäure neutralisirt wird. Diese Angaben werden in England benutzt. Die deutschen Grade der zweiten Columne bezeichnen die Mengen von Natriumcarbonat (Na_2CO_3), welche den Natron-(Na_2O)-Quantitäten der ersten Columne entsprechen. Wenn man, wie es jetzt häufig der Fall ist, mit einer aetznatronhaltigen Soda oder technischem Aetznatron zu thun hat, ist diese Bezeichnung, die in Deutschland und Russland gebräuchlich ist, nicht zweckmässig. Die englischen Grade bezeichnen wieder Procente Natron; allein dabei ist ein unrichtiges Molekulargewicht des Natrons zu Grunde gelegt, indem das Aequivalent (halbe Molekulargewicht) nicht = 31, sondern = 32 gesetzt und danach die Probesäure gestellt worden ist. Diese ganz falsche Bezeichnung ist merkwürdiger Weise noch immer in einem grossen Theile Englands, besonders dem Newcastle-District, gebräuchlich. Die vierte Columne enthält die Grade nach Descroizilles, welche anzeigen, wie viele Gewichtstheile Schwefelsäure, N_2SO_4, durch 100 Gew.-Theile der angewendeten Soda neutralisirt werden. Diese Bezeichnung ist in Frankreich gebräuchlich.

Gay-Lussac Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles Grade H_2SO_4	Gay-Lussac Grade Na_2O	Deutsche Grade Na_2CO_3	Englische Grade Na_2O	Descroizilles Grade H_2SO_4
1	1·71	1·01	4·58	40	68·39	40·52	63·22
2	2·42	2·03	3.16	41	70·10	41·54	64·81
3	5·13	3·04	4·74	42	71·81	42·55	66·39
4	6·84	4·05	6·32	43	73·52	43·57	67·97
5	8·55	5·06	7·90	44	75·23	44·58	69·55
6	10·26	6·08	9·48	45	76.95	45·59	71·13
7	11·97	7·09	11·06	46	78·66	46·60	72·71
8	13·08	8·10	12·64	47	80·37	47·62	74·29
9	15·39	9·12	14·22	48	82·07	48·63	75·87
10	17·10	10.13	15·81	49	83·78	49·64	77·45
11	18·81	11·14	17·39	50	85·48	50·66	79·03
12	20·52	12·17	18·97	51	87·19	51·67	80·61
13	22·23	13·17	20·55	52	88·90	52·68	82·19
14	23·94	14·18	22·13	53	90·61	53·70	83·77
15	25·65	15·19	23·41	54	92·32	54·71	85.35
16	27·36	16·21	25·29	55	94·03	55·72	86·63
17	29·07	17·22	26·87	56	95·74	56·74	88·52
18	30·78	18·23	28·45	57	97·44	57·75	90·10
19	32·49	19·25	30·03	58	99·16	58·76	91·68
20	34·20	20·26	31·64	59	100·87	59·77	99.26
21	35·91	21·27	33·19	60	102·58	60·79	94·84
22	37·62	22·29	34·77	61	104·30	61·80	96·42
23	39·33	23·30	36·35	62	106·01	62·82	98·00
24	41·04	24·31	37·93	63	107·72	63·83	99·58
25	42·75	25·33	39·51	64	109·43	64·84	101·16
26	44·46	26·34	41·09	65	111·14	65·85	102·74
27	36·17	27·35	42·67	66	112·85	66·87	104·32
28	47·88	28·36	44·25	67	114·56	67·88	105·90
29	49.59	29·38	46·83	68	116·27	68·89	107·47
30	51·29	30·39	47·42	69	117·98	69·91	109·06
31	53·00	31·41	49·00	70	119·69	70·92	110·64
32	54·71	32·42	50·58	71	121·39	71·93	112·23
33	56·42	33·34	52·16	72	123·10	72·95	113·81
34	58·13	34·44	53·74	73	124·81	73·96	115·39
35	59·84	35·46	55·32	74	126·52	74·97	116·95
36	61·55	36·47	56·90	75	128·23	75·99	118·55
37	63·26	37·48	58·48	76	129·94	77·00	120·13
38	64·97	38·50	60·06	77	131·65	78·01	121·71
39	66·68	39·51	61·64	77·5	132·50	78·52	122·50

6. Chilesalpeter, $NaNO_3$. Den Wassergehalt ermittelt man durch Trocknen von 10 Grm. im Luftbade bei 130°, bis das Gewicht constant bleibt.

Ferner bestimmt man in 10 Grm. die unlöslichen Theile durch Behandeln mit Wasser, Filtriren, Auswaschen, Glühen und Wägen des Rückstandes. Bei Vorhandensein beträchtlicher Mengen von organischer Substanz trocknet man das gewogene Filter mit dem Rückstand, wägt und glüht dann erst.

Natriumsulfat wird gewichtsanalytisch mittelst Chlorbarium, Chlornatrium durch Titriren mit Silbernitrat bestimmt.

Zur Bestimmung des Natriumnitrats bedient man sich zweckmässig des LUNGE'schen Nitrometers (365), dessen Anwendung darauf beruht, dass die Salpetersäure des Nitrats durch Schütteln mit Quecksilber und Schwefelsäure zu Stickoxydgas reducirt wird, dessen Volumen in einer kalibrirten Röhre gemessen wird, worauf dasselbe nach Anbringung der Correcturen für Temperatur und Druck auf Gewichtsprocente umgerechnet wird. PELOUZE und SCHLÖSING haben Methoden angegeben, nach welchen die Entwickelung von Stickoxyd aus dem Nitrat durch Eisen und Salzsäure bewirkt wird. (366)

Jod wird nachgewiesen durch Reduciren der vorhandenen Jodsäure mit Zink, Erhitzen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, um das Jod in Freiheit zu setzen, Verdünnen und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, der das Jod mit violetrother Farbe auflöst.

7. Borax. Fremdstoffe, nämlich Kochsalz, Alaun oder Soda, werden durch die gewöhnlichen Reagentien auf Chlor, Schwefelsäure, Thonerde, Kohlensäure nachgewiesen und event. einzeln bestimmt.

Das Natron des Borax kann man auf alkalimetrischem Wege mittelst Normalschwefelsäure bestimmen. Die in Freiheit gesetzte Borsäure färbt die als Indicator zugesetzte Lakmustinctur nur weinroth, während der erste überschüssige Tropfen Schwefelsäure eine deutlich erkennbare hellrothe Färbung hervorbringt. Man verwendet eine Lösung von 3·1 Grm. gewöhnlichem Borax; 1 Cbcm. Säure ist = 1g Natron. Die gefundene Zahl mit 6·16 multiplicirt giebt die Proc. an $Na_2B_4O_7 + 10N_2O$. Hat man 4·75 Grm. Borax zur Analyse genommen, so muss die Anzahl verbrauchter Cbcm. Säure mit 4 multiplicirt werden, um den Gehalt an wasserhaltigem Natriumtetraborat zu erhalten. Durch Verdampfen einer Boraxlösung mit hinreichender Menge Salzsäure wird alles Natron in Chlornatrium übergeführt. Man braucht also nur in der Lösung des aus Chlornatrium und Borsäure bestehenden Rückstands das Chlor zu bestimmen, um daraus den Natrongehalt des Borax zu berechnen. R. BIEDERMANN.

Nickel,*) Ni = 58·6 wurde im Jahre 1751 von CRONSTEDT im unreinen Zustande dargestellt und als selbstständiges Element erkannt; für das neue Metall wählte der Entdecker den Namen „Nickel", weil er es in grösserer Menge aus dem Kupfernickel abgeschieden hatte. Dieses Erz, welches seiner Farbe wegen für eine Kupfer-Arsenverbindung gehalten wurde, hatte sich jenen Schimpf- und Spottnamen zugezogen, weil alle Versuche, Kupfer aus ihm zu

*) 1) Compt. rend. 86, pag. 103 und 316. 2) NEWBERRY, Sill. Am. Journ. (3) 28, pag. 122. 3) WAGNER's Jahresb. 1879, pag. 239. 4) MANHES Ber. 17, Rf. 622, 5) WARREN, Chem. News 56, pag. 193. 6) GARNIER, DINGLER's Polyt. Journ. 235, pag. 444. 7) LAROCHE und PRAT, DINGLER's Polyt. Journ. 235, pag. 444. 8) CHRISTOFLE, WAGNER's Jahresb. 1878, pag. 237 und 234. 9) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 201. 10) MÜLLER, POGG. Ann. 136, pag. 58. 11) WINKLER, Ber. 22, pag. 891. 12) ROAULT, Compt. rend. 69, pag. 826. 13) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 78, pag. 96. 14) DINGLER's Polyt. Journ. 258, pag. 82. 15) EDME, Compt. rend. 106, pag. 1079. 16) L. MEYER und K. SEUBERT, Atomgewichte der Elemente. 17) BAUBIGNY, Compt. rend. 97, pag. 951. 18) KRÜSS u. SCHMIDT, Ber. 22, pag. 11. 19) PATENT, Ber. 17, Rf. 511. 20) PATENT, DINGLER's Polyt. Journ. 254, pag. 315. 21) PATENT, Ber. 17, Rf. 219. 22) GARNIER, Compt. rend. 91, pag. 331. 23) FLEITMANN, Monit. scientif. (3) 10, pag. 541 und 1263. 24) DINGLER's Polyt. Journ. 262, pag. 237. 25) Ber. 22, Rf. 429. 26) STOLBA, Chem. Centralblatt 1881, pag. 823. 27) MEIDINGER, Chem. Centralblatt 1883, pag. 413. 28) DINGLER's Polyt. Journ. 267, pag. 332. 29) PATENT, Ber. 17, Rf 511. 30) DINGLER, Polyt. Journ. 259, pag. 195. 31) DINGLER's Polyt

gewinnen, vergeblich gewesen waren. CRONSTEDT's Entdeckung wurde jedoch mit Misstrauen aufgenommen und fand erst 1775 allgemeine Anerkennung, als durch BERGMANN's Arbeiten die letzten Zweifel beseitigt wurden.

Nickel ist in der Natur weit verbreiteter, als früher angenommen wurde. Im gediegenen Zustande ist es gleich dem Kobalt bislang nur im Meteoreisen, zusammen mit Eisennickel und Nickeleisenphosphid, nachgewiesen; der Nickelgehalt beträgt 3—8 %; CORNU (1) hat es auf spectralanalytischem Wege auch in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen. Im Mineralreich findet er sich meistens in Verbindung mit Arsen, Schwefel oder Kieselsäure, begleitet vom Kobalt. Die wichtigsten Nickelerze sind:

Kupfernickel, Rothnickelkies oder Niccolit, NiAs, findet sich gewöhnlich in derben, nierenförmigen oder kugligen Massen von hell kupferrother Farbe, selten in hexagonalen Pyramiden, ist wegen seines hohen Metallgehalts (bis zu 44 % Ni) sehr gesucht. Wichtig sind die Bergwerke zu Dobschau (Ungarn), Schladming (Steyermark), Schneeberg und Annaberg (Sachsen), sowie im Territorium Nevada etc.

Chloranthit, $NiAs_2$, ist von untergeordneter Bedeutung, findet sich zusammen mit Kupfernickel; derbe, zinnweisse Massen.

Journ. 260, pag. 378. 32) KÜNZEL, WAGNER's Jahresb. 1875, pag. 260. 33) MÜLLER, POGG. Ann. 136, pag. 59. 34) BELL, Chem. News 23, pag. 258 und 267. 35) REGNAULT, Ann. chim. phys. 62, pag. 352. 36) RUSSELL, Chem. Soc. Journ. (2) 1, pag. 58. 37) DEBRAY, Compt. rend. 52, pag. 985. 38) EBELMEN, Compt. rend. 33, pag. 526. 39) MOISSAN, Ann. chim. phys. (5) 21, pag. 238. 40) VORSTER, Dissertation, Göttingen 1861. 41) ZIMMERMANN, Ann. Chem. Pharm. 232, pag. 234. 42) TEICHMANN, Ann. Chem. Pharm. 156, pag. 17. 43) FRESENIUS, Anl. z. quant. Analyse, 6. Aufl., II, pag. 393, Anm. 44) GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., III, pag. 536. 45) WICKE, Zeitschrift Chem. 1865, pag. 86. 46) WÄCHTER, Journ. f. pract. Chem. 30, pag. 327. 47) WERNICKE, POGG. Ann. 141, pag. 122. 48) BAUBIGNY, Compt. rend. 87, pag. 1082. 49) ROSE, POGG. Ann. 84, pag. 571, 50) ROSE, POGG. Ann. 110, pag. 31. 51) GAUTIER und HALLOPEAU, Compt. rend. 108, pag. 1111. 52) GIBBS, Sill. Am. Journ. (2) 37, pag. 347. 53) BAUBIGNY, Compt. rend. 94, pag. 1417. 54) SENARMONT, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 142. 55) GEITNER, Ann. Chem. Pharm. 139, pag. 354. 56) FELLENBERG, POGG. Ann. 50, pag. 75. 57) LITTLE, Ann. Chem. Pharm. 112, pag. 211. 58) SCHENK, Ber. 6, pag. 1551. 59) STRUVE, N. Petersbg. Acad. Bull. 1, pag. 468. 60) SCHRÖTTER, Wien. Acad. Ber. 2, pag. 304. 61) ROSE, POGG. Ann. 24, pag. 332. 62) WARREN, Chem. News 55, pag. 155. 63) CHRISTOFLE, Comb. de l'antimoine, Göttingen 1863, pag. 19. 64) STROMEYER, Schw. 69, pag. 252. 65) MICHEL und WÖHLER, Ann. Chem. Pharm. 115, pag. 104. 66) DINGLER's Polyt. Journ. 268, pag. 599 67) HEFFTER, POGG. Ann. 86, pag. 446. 68) COLORIANO, Bull. soc. chem. 45, pag. 240. 69) ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 156. 70) LAURENT, Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 354. 71) RICHET, Compt. rend. 97, pag. 1004. 72) ANDREE, Compt. rend. 106, pag. 106, pag. 936. 73) F. ROSE, Ammon. Kobaltverb., Heidelberg 1871, pag. 27. 74) HAUTZ, Ann. Chem. Pharm. 66, pag. 283. 75) ADAMS und MERRICK, Amer. Chymist (2) 2, pag. 46. 76) TUPPUTI, Ann. chim. phys. 78, pag. 169. 77) GODEFFROY, Ber. 8, pag. 9. 78) v. HAUER, Wien. Acad. Ber. 20, pag. 40. 79) v. HAUER, Wien. Acad. Ber. 17, pag. 348. 80) BERTHEMOT, Ann. chim. phys. 44, pag. 389. 81) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 243. 82) CLARKE, Sill. Am. Journ. (3) 13, pag. 291. 83) DELAFONTAINE, N. Arch. ph. nat. 30, pag. 232; Jahresb. 1867, pag. 236. 84) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 69. 85) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 44, pag. 562. 86) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 514. 87) KIMMINS, Chem. soc. 1889, pag. 148. 88) WINKLER, Berg- und Hüttenm.-Ztg. 24, pag. 335. 89) HERMANN, Journ. f. pract. Chem. 102, pag. 405. 90) LEFORT, Journ. Pharm. (3) 15, pag. 21. 91) SENARMONT, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 138. 92) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 446. 93) DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 96. 94) ROSE, POGG. Ann. 84, pag. 566. 95) SONNENSCHEIN, Journ.

Nickelblüthe (2) oder Annabergit, $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$, findet sich in apfelgrossen Stücken in Rewdansk und auf Gängen neben Kupfernickel in Nevada.

Nickelblende oder Millerit, NiS, bildet gewöhnlich sehr dünne, nadel- oder haarförmige Prismen von messing- bis broncegelber Farbe.

Nickel-Kobaltkies, $(NiCoFe)_3S_4$, stahlgraue, metallisch glänzende, derbe oder körnige Massen.

Aus diesen geschwefelten Erzen, welche in gewissen Magnet- und Eisenkiesen enthalten sind, wurde früher die bei weitem grösste Menge Nickel gewonnen.

Bedeutende Lager, welche abgebaut werden, finden sich in Missouri (La Motte), in Pennsylvanien (Gap), in Schweden (Klefva und Sagmyra), in Norwegen (Ringerige, Lenjen Sigdal etc), in Piemont (Varallo), in Deutschland (Dillenburg und St. Blasien).

Nickelarsenglanz oder Gersdorffit, Ni(AsS), von zinnweisser bis stahlgrauer Farbe.

Rewdanskit, $(NiFeMg)_3Si_2O_7 + H_2O$, findet sich in undeutlich geschichteten Stücken im Ural und wird auf Nickel verarbeitet.

Garnierit, Pimelith oder Nouméit, $2(MgNi)_5Si_4O_{13} + 3H_2O$, bildet dunkel apfelgrüne, compacte, amorphe Massen; es ist eins der wichtigsten Nickelerze, da es sich in mächtigen Lagern auf Neucaledonien (3), sowie in Oregon (Douglas County) findet; es enthält 8·9—17·3 % Nickeloxydul.

Antimonnickel oder Breithauptit, NiSb, und Nickelantimonglanz oder Ullmannit, NiSSb.

Ausser den obengenannten Erzen werden die nickelhaltigen Speisen und Steine, welche bei der hüttenmännischen Gewinnung des Bleis, Kobalts, Kupfers und Silbers erhalten werden, auf Metall verarbeitet.

Technische Gewinnung. Das Metall fand erst allgemeinere Verbreitung und Anwendung, als es im Jahre 1824 von dem Hofrath von GERSDORFF, dem Schöpfer der heutigen Nickelindustrie, auf der Hütte zu Gloggnitz in Nieder-Oesterreich centnerweise dargestellt wurde; die bislang werthlosen Speisen, welche bei der Smaltedarstellung abfielen, erwiesen sich als ein gutes Ausgangsmaterial.

Da die Darstellungsverfahren von den Hütten geheim gehalten werden,

---

f. pract. Chem. 53, pag. 341. 95) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 68, pag. 388. 97) DEBRAY, Compt. rend. 59, pag. 40. 98) MADRELL, Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 58. 99) SCHWARZENBERG, Ann. Chem. Pharm. 65, pag. 158. 100) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 131, pag. 369. 101) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 198. 102) ROSE, POGG. Ann. 12, pag. 91. 103) HABERMANN, Monatsh. f. Chem. 5, pag. 440. 104) LANGE, Journ. f. pract. Chemie 82, pag. 140 oder Chem. Centralbl. 1861, pag. 455. 105) ERDMANN, Journ. f. pract. Chem. 97, pag. 395. 106) FISCHER, POGG. Ann. 74, pag. 124. 107) KÜNZEL, Anal. Zeitschr. 3, pag. 161. 108) BROOKE und PHILLIPS, POGG. Ann. 6, pag. 193. 109) PIERRE, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 252. 110) Ann. Chem. Pharm. 95, pag. 193. 111) LINK, CRELL'S Ann. 1796, I, pag. 32. 112) KLATZO, Ueber die Const. der Beryllerde, Dorpat 1868. 113) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 58, pag. 295. 114) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 391. 115) FORDOS und GELIS, Journ. Pharm. (3) 4, pag. 333. 116) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 306. 117) v. HAUER, Wien. Acad. Ber. 39, pag. 838. 118) Jahresber. 1879, pag. 1055. 119) Ber. 18, pag. 702. 120) Monatsh. f. Chemie 4, pag. 1. 121) ROSENBLATT, Ber. 19, Rf. 178. 122) W. CHANDLER ROBERTS, Ber. 18, Rf. 513. 123) TAMM, FRESENIUS Zeitschr. f. anal. Chem. 11, pag. 425. 124) MOORE, Chem. News 57, pag. 125.

so ist schwer zu entscheiden, welche von den vielen durch Patent geschützten Vorschlägen sich in der Praxis bewährt haben. Dem entsprechend lässt sich die Art und Weise, wie der Verhüttungsprocess ausgeführt wird, nur in grossen Zügen kennzeichnen, zumal derselbe je nach den Ausgangsmaterialien Abänderungen erleidet.

In den meisten Erzen ist wenig Nickel, aber viel Eisen enthalten; letzteres muss auf trockenem Wege erst grösstentheils entfernt werden, ehe das Nickel sich mit Nutzen abscheiden lässt.

Die arsen- und schwefelhaltigen Erze kommen nach dem Rösten und nachherigem Schmelzen mit Zuschlägen als Speisen resp. Steine zur Verhüttung.

Die Speisen (Arsenmetalle) werden wieder geröstet und mit kiesligen Zuschlägen in Schachtöfen niedergeschmolzen. Das Eisen verschlackt, während Nickel und das begleitende Kobalt mit dem reducirten Arsen zu einer reicheren Speise zusammentreten.

Die Steine (Schwefelmetalle) werden in ähnlicher Weise von der grössten Menge des begleitenden Eisens befreit, indem man sie mit einem Gemenge von schwefelsaurem Baryium und Kieselsäure zusammenschmilzt. Das Schwefeleisen verbindet sich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur mit dem Schwerspath und dem Quarzsand zu leicht schmelzbarem Baryumeisensilicat.

Nach einem patentirten Verfahren (4) lässt sich das Eisen aus den Rohspeisen und Steinen durch Verblasen im Bessemerconverter fast vollständig entfernen.

Nachdem auch das Kobalt durch Schmelzen mir reinem Quarzsand verschlackt ist, werden die Arsenide resp. Sulfide todtgeröstet event. durch Erhitzen mit Salpeter und Soda von den letzten Spuren des Arsens resp. Schwefels befreit; das so erhaltene unreine Oxydul wird durch Glühen mit Kohle reducirt.

Soll das Nickel frei von fremden Bestandtheilen sein, so müssen die Speisen resp. Steine auf nassem Wege verarbeitet werden; von den vielen Verfahren sei eins kurz beschrieben (5). Die zerkleinerten Massen werden mit roher Salzsäure, die vorher mit Kupfernitrat versetzt ist, angerührt; die frei werdende Salpetersäure löst die Metalle als Nitrate, welche durch die Salzsäure unter Regenerirung von Salpetersäure wieder zerlegt werden; die Hauptmenge des Nickels und Kobalts geht in Lösung und lässt sich auslaugen. Der Rückstand, welcher noch Nickel und Kobalt enthält, hauptsächlich aber aus Arseniden und Sulfiden besteht, wird geröstet und nochmals mit Salzsäure behandelt. Durch metallisches Eisen wird sämmtliches Kupfer, sowie eine beträchtliche Menge von Arsen und Wismuth abgeschieden; das in Lösung gegangene Eisen wird durch Kalkmilch ausgefällt, die zugleich den Rest des Arsens als basisch arsensaures Eisen fortnimmt. Die im Rückstande befindlichen Salze des Nickels und Kobalts werden auf die gewöhnliche Weise getrennt und verarbeitet. (Siehe Band V, p. 585, sowie weiter unten.)

Andere Methoden, Nickel aus arsen- und schwefelhaltigen Erzen abzuscheiden, vergleiche den Artikel Kobalt, da diese beiden Metalle immer gleichzeitig abgeschieden werden.

Der in der Natur reichlich vorkommende Garnierit lässt sich mit einem Kalkzuschlag direkt in Schachtöfen durch Kohle reduciren; das erblasene Metall enthält aber nur 59·9% Nickel (5). Ein reines Metall erhält man dagegen auf dem von LAROCHE und PRAT (7) angegebenen nassen Wege: Das gepulverte Erz wird mit Schwefelsäure behandelt und der erstarrten Masse das Nickelsulfat durch Kochen mit Wasser entzogen; aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniumsulfat das entsprechende Doppelsalz beim Eindampfen ab, das durch Kochen mit oxalsaurem Kali in das Oxalat übergeht. Um diese Säure nicht zu verlieren, wird das Salz mit einer gesättigten Soda- und Pottaschelösung erhitzt und in das Carbonat übergeführt, welches durch Glühen in das Oxydul übergeht. Dieses wird mit organischen Klebmitteln (Melasse) versetzt und nach dem Formen in Würfel durch Glühen in Tiegeln zwischen Kohlenpulver reducirt.

Nach einem anderen Verfahren werden die Erze mit Salzsäure behandelt und aus der Lösung durch Kreidepulver das Eisen und die Thonerde und alsdann das Nickel durch Chlorkalk und Kalkwasser gefällt (8). CHRISTOFLE (8) schlägt vor, den Erzen das Eisen durch Säuren zu entziehen und sie dann auf trocknem Wege zu verhütten.

Folgende Angaben mögen als Anhaltspunkte für die Menge des producirten Nickels dienen. FLECHNER schätzt die Gesammtausbeute der grösseren, europäischen Aufschlüsse auf ca. 5800 Centner, zu welcher die nickelhaltigen Pyrite 80%, die Nickel-Arsenerze 20% beisteuern. Nach SCHWEDER producirte im Jahre 1875 Schweden und Norwegen allein schon 7200 Centner und noch mehr im J. 1876; in Preussen wurden im Jahre 1877 1514 Centner Nickel gewonnen.

Mit den reichen neucaledonischen Erzen, welche im Jahre 1877 in ungeheuren Mengen auf den Weltmarkt geworfen wurden, konnten die meisten europäischen Hütten mit ihren minderwerthigen Erzen nicht mehr concurriren und stellten daher ihren Betrieb ein; es sollen in wenigen Jahren 20000 Tons Erze mit einem Metallgehalt von durchschnittlich 10% von Neucaledonien nach Frankreich und England verschifft sein.

Das käufliche Nickel ist durch Kupfer und Eisen, meistens auch noch durch Kobalt, Arsen, Antimon, Kieselsäure, Kohlenstoff und andere Beimengungen verunreinigt. Reines, metallisches Nickel wird durch Glühen des Oxalats (9) in einem doppelten Kalktiegel bei Luftabschluss oder durch Reduction des reinen Oxyduls (10) im Wasserstoffstrom bei 270° erhalten. Das auf diese Weise hergestellte Metall ist feinpulvrig, grauschwarz und pyrophorisch. Chemisch reines Nickel, wie es zu Atomgewichtsbestimmungen nothwendig ist, erhielt WINKLER durch Reduction des sublimirten Nickelchlorürs im Wasserstoffstrom bei stärkster Glühhitze als dünnes, glänzendes Blech. In derselben Form scheidet es sich ab, wenn Nickelsalze, am besten Nickelammoniumsulfat, durch schwache galvanische Ströme zerlegt werden.

Im zusammenhängenden Zustande ist das Nickel ein glänzendes, fast silberweisses Metall, das sich fast so gut wie Eisen hämmern und schweissen lässt. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur, jedoch leichter als Kobalt und Eisen und ist wie diese hart und in hohem Grade politurfähig. Ein geringer Arsen- und Kohlenstoffgehalt macht das Nickel zwar spröde, aber auch leichtflüssiger. Durch geeignete Prozesse (s. u.) kann es jedoch wieder dehnbar und schmiedbar gemacht werden. Beim Biegen wird es heiss und zeigt einen zackigen Bruch. Nickel wird wie Eisen und Kobalt vom Magneten angezogen und selbst magnetisch, verliert aber diese Eigenschaft beim Erhitzen auf 350°. (In der Technik entzieht man den gemahlenen Schlacken mittelst eines Magneten das Metall). Im porösen Zustande beladet es sich mit dem 165 fachen Volumen Wasserstoff, wenn es als negative Electrode im Voltameter benutzt wird (12). Das specifische Gewicht des im Wasserstoffstrom reducirten Metalls beträgt 8.975—9.261 (13), das des durch Kohle reducirten 8.9—9 (VAUQUELIN und HAUY). Das dichte Metall oxydirt sich in feuchter Luft fast gar nicht und selbst beim Glühen nur wenig; ein mit glühender Kohle verbundener Nickeldraht brennt selbst im Sauerstoff nur kurze Zeit; Wasserdampf verwandelt glühendes Nickel langsam in hellolivengrünes Oxydul. In verdünnter Salpetersäure ist das Metall leicht löslich, während es von verdünnter, ja selbst concentrirter Salz- und Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wird (14); durch Eintauchen in Salpetersäure wird es wie Eisen und Kobalt passiv (15). (Bezw. der Erklärungen dieser Erscheinung siehe Artikel »Eisen«, Band III. pag. 483).

Nickel hat das Atomgewicht 58.6; diese Zahl ist das Ergebnis der am besten übereinstimmenden Versuche von ERDMANN und MARCHAND, RUSSEL, ZIMMERMANN, welche durch Reduction des Oxyduls im Wasserstoffstrom die folgenden Werthe erhielten 58·51, 58·59, 58·56 (16).

BAUBIGNY (17) fand durch Ueberführung des Sulfats ins Oxydul 58.65; an-

dere Forscher wie LEE (16) und WINKLER (17) bestimmten das Atomgewicht zu 57.9 und 59.27.*)

Das Nickel ist wegen seiner grossen Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse sowie gegen chemische Reagentien ein äusserst werthvolles Metall geworden. Seiner Anwendung stand aber lange Zeit hindernd entgegen, dass es sich nur schwer oder gar nicht verarbeiten liess, da seine Dehnbarkeit durch Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme verloren ging. In der neueren Zeit ist es jedoch der Technik gelungen, durch geeignete Processe diesen Uebelstand zu beseitigen.

Um den Kohlenstoff zu entfernen, der das krystallinische Erstarren des Metalls verursacht, werden die porösen Würfel mit über- oder mangansauren Alkalien getränkt; beim nachfolgenden Glühen wird der Kohlenstoff durch den entbundenen Sauerstoff oxydirt (19). Der Sauerstoff lässt sich durch Glühen mit Kohle und schwarzen Fluss, (erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Weinstein bei Luftabschluss) durch die sich entwickelnden Kaliumdämpfe entfernen (20). Mit demselben Erfolge kann man dem geschmolzenen Nickel auch Mangan zusetzen; das entstehende Manganoxydul oder -oxyd geht in die Schlacke über (21). GARNIER (22) erhält durch Zusatz von geringen Mengen Phosphor (0.003 %) ein äusserst dehnbares Metall, das sich mit grosser Leichtigkeit zu Lamellen von 0.05 Millim. Dicke auswalzen lässt. Ein sehr ductiles Product erhält FLEITMANN (23) durch Zusatz von wenig Magnesium oder Reduction der gemischten Oxyde.

Die nach dem einen oder dem anderen Verfahren dargestellten Bleche können mit Eisen oder Stahl (24) zusammengeschweisst werden. Die so plattirten Bleche finden vielfach Verwendung (Kochgeschirre, Strahlschirme für Lokomotiven etc.).

Nach FLEITMANN's (25) Untersuchungen bilden sich bei dem Schweissungsprocess an der Berührungsstelle wirkliche Legirungen, indem das Eisen bei einer Temperatur, welche 5—600° unterhalb des Schmelzpunktes liegt, in das Nickel übergeht.

Der grösste Werth des Nickels besteht in der Eigenschaft, dass es sich durch den galvanischen Strom in einer dünnen, glänzend weissen, fest zusammenhängenden Schicht auf Eisen niederschlagen lässt, welches auf diese Weise vor dem Rosten geschützt wird. Die einzig brauchbare Vernickelungsflüssigkeit ist eine Lösung von Nickelammoniumsulfat; diese bleibt constant und ergänzt sich von selbst, wenn reines Nickelblech als positive Electrode angewendet wird. Stahl

---

*) Diese Schwankungen würden leicht erklärlich sein, wenn sich die Vermuthung von KRÜSS und SCHMIDT (18) bestätigte, dass im Nickel noch ein fremdes, unbekanntes Element enthalten sei. Das Sulfid desselben ist in Schwefelammonium nicht löslich und bleibt daher zurück, wenn gewöhnliches Nickelsulfid mit dem genannten Reagenz so lange behandelt wird, als noch Nickel in Lösung geht. Zur vollständigen Trennung von Nickel bezw. Kobalt wird der Rückstand nach Ueberführung in das Oxyd mit Alkali zusammengeschmolzen, in welchem nur das Oxyd des fremden Metalls löslich ist. Ueber das Verhalten des neuen Elements liegen folgende Angaben vor. Schwefelwasserstoff bringt in der salzsauren, grüngelben Lösung keine Fällung hervor. Schwefelammonium fällt aus der neutralen Lösung schwärzliches Sulfid, Ammoniak und Kalilauge weisses Hydroxyd, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels; durch Glühen geht letzteres in ein weisses Oxyd über, das selbst beim heftigsten Erhitzen im Wasserstoffstrom, im Gegensatz von Kobalt und Nickel, sein Gewicht nicht verändert. Das Metall wird aus der Chloridlösung durch den galvanischen Strom abgeschieden oder durch Glühen des Chlorids im Wasserstoffstrom erhalten; es besitzt eine schwarze, in dünnen Schichten schwarzbraune Farbe.

Nach WINKLER (11) haben KRÜSS und SCHMIDT nur Nickel in Händen gehabt, welches durch ein noch nicht näher bestimmtes Alkali verunreinigt war.

sowie adoucirtes Gusseisen lassen sich schon durch Eintauchen in eine solche Salzlösung vernickeln (26), Zink lässt sich nur vernickeln, wenn es vorher mit einer Schicht Quecksilber oder Kupfer überzogen worden ist (27).

Clichés, welche mit einer schützenden Decke von Nickel versehen sind, vertragen die stärksten Auflagen und sind gegen Farben unempfindlich (28).

Von den Legirungen seien erwähnt: Ferronickel (29) (75§ Eisen und 25§ Nickel), von weisser Farbe, lässt sich leicht verarbeiten, wird wegen seiner Luftbeständigkeit zum Plattiren von Eisen und zur Herstellung von Pressglasformen (39) benutzt.

Unter Ferroneusilber (31) versteht man eine Legirung von Nickel, Eisen und Kupfer; sie soll sich durch Gleichmässigkeit, Dehnbarkeit und Zähigkeit auszeichnen.

Weisskupfer ist eine Kupfer-Nickellegirung von wechselnder Zusammensetzung; eine Legirung, welche 75§ Kupfer und 25§ Nickel enthält, findet in Nordamerika, Brasilien und Deutschland zur Darstellung der Scheidemünzen Verwendung. Diese haben den Vortheil, dass sie bei geringem Gewicht einen ziemlich hohen Werth repräsentiren und ihrer grossen Härte wegen sich im Verkehr nur wenig abnützen; diese Eigenschaft, welche starke Prägmaschinen erfordert, sowie die Schwierigkeit, eine gleichmässige Legirung herzustellen, machen Nachahmungen fast unmöglich. Als Geschützmaterial (32) hat sich eine Kupfer-Nickellegirung (Nickel bis 10§) nicht bewährt; die Gussstücke sind von zahlreichen Hohlräumen durchsetzt und entbehren die für Geschützzwecke nothwendige Härte und Elasticität

Ueber Neusilber oder Argentan siehe den Artikel »Zink«.

Nickeloxyde.

Nickelsuboxyd, Ni_2O, soll durch Ueberleiten von Wasserstoff über das Oxydul bei 210—214° oder durch Reduction mittelst Kohlenoxyd entstehen; weitere Angaben fehlen (33, 34).

Nickeloxydul, NiO, früher als Nickeloxyd bezeichnet, kommt in der Natur als Bunsenit vor. Künstlich erhält man es durch Glühen von metallischem Nickel oder Nickelchlorür im Wasserdampf (35) oder durch Glühen von Oxydulhydrat oder kohlensaurem Nickel unter Abschluss von Luft (Erdmann). Ferner bildet es sich, wenn das salpetersaure Salz (36) das Sulfat (17), oder ein Gemenge von schwefelsaurem Nickel und schwefelsaurem Kalium stark erhitzt wird (37). In grünen Octaëdern wird es durch Glühen des Borats mit Kalk im Porcellanofen und nachherigem Behandeln der Masse mit Salzsäure erhalten (38). Endlich bildet es sich noch durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoff (39) oder Ammoniak (40) bei gelinder Temperatur. Nach den übereinstimmenden Angaben von Zimmermann (41) und Moissan (39) ist das Nickeloxydul ein hellgrünes, in der Hitze ein tiefgelbes Pulver; beim Erhitzen auf 350—440° oxydirt es sich höher und wird schwarz, bei 600° geht der aufgenommene Sauerstoff wieder fort und es hinterbleibt das Oxydul. Es treibt aus den Ammoniaksalzen Ammoniak aus und giebt mit dieser Base eine schön violette Färbung und ein dunkelgrün gefärbtes Pulver (Nickeloxydulammoniak).

Nickeloxydulhydrat oder Nickelhydroxyd, $4Ni \cdot (OH)_2 + H_2O$, entsteht auf Zusatz von Kali- oder Natronhydrat zu einer Nickelsalzlösung; säurefrei wird es nur durch Fällung des salpetersauren Salzes erhalten (42). Apfelgrüne Flocken, die in Wasser nur wenig löslich sind (43). Als grünes Krystallpulver scheidet es sich beim Kochen oder Stehenlassen von kohlensaurem Nickel mit Ammoniak ab (44). Reagirt das Nickeloxydulhydrat noch alkalisch,

so absorbirt es in Gegenwart von schwefliger Säure Sauerstoff und geht in das Oxyd über (45); es verliert bei höherer Temperatur sein Krystallwasser und verwandelt sich ins Oxydul. Das Hydroxyd, von dem sich alle Nickelsalze ableiten, besitzt stark basische Eigenschaften.

Nickeloxyd, Ni_2O_3, früher Superoxyd, Sesquioxyd genannt, wird durch gelindes Erhitzen des Nitrats (40), Chlorats (46) oder Carbonats (PROUST) erhalten. Es ist ein schwarzes Pulver, das sich in Schwefel- oder Salpetersäure unter Freiwerden von Sauerstoff, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor, in Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff als Oxydulverbindung löst.

Nickeloxydhydrat, $Ni_2(OH)_6$, bildet sich durch Oxydation von in Wasser suspendirtem Oxydulhydrat oder kohlensaurem Nickel mittelst Chlorgas oder Bromwasser. Dieselbe Verbindung wird durch Fällen einer Nickelsalzlösung mit alkalischem, unterchlorigsaurem Natron erhalten (47).

Das Nickeloxydhydrat ist im trocknen Zustande eine schwarze Masse von muschligem Bruche, die sich gegen Säuren und Ammoniak wie das Oxyd verhält.

Ein Hydrat, $Ni_2O_3 + 2H_2O = N_2O(OH)_4$, scheidet sich bei der Electrolyse einer alkalischen Lösung von weinsaurem Nickeloxydulkali am positiven Pole in braunschwarzen Schichten vom spec. Gew. 2·744 ab (47).

Nickeloxyduloxyd, $Ni_3O_4 = NiONi_2O_3$, entsteht durch Ueberleiten von Sauerstoff über Nickelchlorür, das auf 350—440° erhitzt ist; es ist eine graue, metallisch aussehende Masse, welche unter dem Mikroskope Spinellform zeigt (48).

Ein Nickeloxyduloxydhydrat von der Formel $Ni_8O_9 + H_2O = 6NiO, Ni_2O_3 + H_2O$ entsteht durch Erhitzen des Carbonats auf 300°; schwarzes Pulver (49).

Nickelsuperoxyd bildet sich durch Einwirkung von Nickeloxydhydrat auf ein unterchlorigsaures Salz; seine Zusammensetzung wird verschieden angegeben.

Schwefelverbindungen des Nickels.

Halb-Schwefelnickel, Ni_2S, wird durch Ueberleiten von Wasserstoff über glühendes Nickelsulfat als blasgelbe, metallische, halbgeschmolzene Masse erhalten, welche ziemlich magnetisch ist; löslich in Salpetersäure, schwer löslich selbst in concentrirter Salzsäure (50).

Dieselbe Verbindung erhielten GAUTIER und HALLOPEAU durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf metallisches Nickel bei 1300—1400°; metallähnliche, geschmolzene, nicht magnetische Masse vom spec. Gew. 5·66 bei 0°. Nach ihrer Ansicht ist die ROSE'sche Schwefelverbindung nur ein Gemisch von Sulfid und Metall (51).

Nickelsulfür, Einfach-Schwefelnickel, NiS, findet sich in der Natur als Nickelblende oder Haarkies; künstlich entsteht es durch Glühen von Nickelmetall und Schwefel, die sich unter Feuererscheinung vereinigen, sowie durch Glühen von Nickeloxydul mit Schwefel oder in einem Strome von Schwefelwasserstoff. Es ist eine spröde, gelbe, nicht magnetische Masse, welche sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersäure oder Königswasser löst.

Ein wasserhaltiges Nickelsulfür entsteht beim Fällen einer Nickelsalzlösung mit Schwefelammonium, sowie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff; letzterer wirkt aber nur ein, wenn die Lösungen neutral und die salzbildenden Säuren schwach sind. Die schwarzbraune Masse oxydirt sich in feuchter Luft, wenn das Nickelsulfür nicht aus heisser Lösung gefällt wurde. Es löst sich mit brauner Farbe etwas in Ammoniak, Schwefelammonium und anderen Alkalisulfiden; aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Stehen an der Luft, sowie auf Zusatz von Essigsäure wieder als Schwefelnickel ab.

Dasselbe Sulfid entsteht, wenn man ein Nickelsalz mit thioschwefelsaurem Natron im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt. Diese Modification ist schwarz und dicht, an der Luft unveränderlich, weder in concentrirter Schwefelsäure, noch in siedender Salzsäure löslich (52).

Nach BAUBIGNY (53) soll der Niederschlag, welcher durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Nickelsulfatlösung erhalten wird, aus einem Sulfhydrat bestehen, das aber beim Filtriren in gewöhnliches Nickelsulfür und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Schwefelnickel-Schwefelkalium, $K_2S, 3NiS$, wird durch Zusammenschmelzen von Nickelsulfat mit Kaliumcarbonat erhalten; speisgelbe, metallglänzende Krystallblüthen. Die entsprechende Natriumverbindung, welche ganz ähnliche Eigenschaften besitzt, entsteht auf dieselbe Weise.

Vierdrittel-Schwefelnickel, Ni_3S_4, entsteht beim Erhitzen einer Nickelchlorürlösung mit Kaliumpolysulfid auf 160° (54), sowie durch Erhitzen von metallischem Nickel mit wässriger schwefliger Säure oder einer Natriumsulfitlösung auf 200° (55). Dasselbe bildet je nach der Darstellungsweise ein schwarzgraues, an der Luft unveränderliches Pulver oder würfelähnliche Rhomboëder. —

Nickelbisulfid, Zweifach Schwefelnickel, NiS_2, bleibt als ein dunkel eisengraues, sich zart anfühlendes Pulver zurück, wenn die Schmelze von Nickelcarbonat, Kaliumcarbonat und Schwefel mit Wasser ausgelaugt wird (56).

Selennickel, Nickelselenit, NiSe, entsteht durch Einwirkung von Selendampf auf glühende, dünne Nickelblättchen; es ist eine silberweisse, spröde, nicht magnetische Masse vom spec. Gew. 8·46, welche an der Luft unveränderlich ist. Beim Schmelzen unter einer Boraxdecke wird es als metallische, goldgelbe Masse erhalten, welche sich langsam in Salpetersäure, vollständig in Königswasser löst (57).

Nickelphosphide. Nickel und Phosphor verbinden sich in wechselnden Verhältnissen mit einander.

Das Phosphid, Ni_5P_2, wird durch Einwirkung von Phosphor auf glühendes Nickel oder durch Schmelzen eines Gemisches von Nickel, glasiger Phosphorsäure und Kohlenpulver erhalten; es ist eine spröde, silberweisse, nicht magnetische Masse von nadelförmigem oder blättrigem Gefüge, die viel leichter als Nickel schmilzt.

Halbphosphornickel, Ni_2S, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Phosphorwasserstoff in einer mit Weinsäure versetzten alkalischen Nickellösung; es bildet ein schwarzes Pulver, das von Salzsäure langsam, von verdünnter Salpetersäure rasch gelöst wird (58). Dieselbe Verbindung entsteht nach STRUVE (59) durch Reduction des Phosphats $5NiO2P_2O_5$ (erhalten durch Fällen einer Nickelsalzlösung mit überschüssigem, phosphorsaurem Natron und Glühen des Niederschlages) durch Wasserstoff in der Weissglühhitze; weissgraue, metallisch glänzende Masse, löslich in Salpetersäure und Königswasser, aber nicht in Salzsäure.

Das Phosphid, N_3P_2 bildet sich beim Ueberleiten von Phosphordampf über glühendes, durch Wasserstoff reducirtes Nickel, sowie durch Erhitzen von Nickelsulfür oder Chlorür im Phosphorwasserstoffstrome (60). Dieselbe Verbindung erhielt ROSE (61) durch Glühen des Orthophosphats $Ni_3(PO_4)_2$ im Wasserstoffstrome; je nach der Darstellungsweise ist es eine weissgraue, krystallinische oder schwarze Masse, welche sich leicht in Salpetersäure, aber nicht in Salzsäure löst.

Nickelarsenverbindungen finden sich als Nickelerze (s. pag. 108); künstlich erhält man das Arsennickel, Ni_2As, durch Legiren von 1 Thl. Nickel und 2 Thln. Arsen (GEHLEN) oder durch Glühen von Nickelarseniat (BERTHIER). Die Eigenschaften sind nach der Darstellungsweise verschieden.

Stickstoffnickel entsteht durch Erhitzen von Nickeloxyd im Ammoniakstrome; es bildet eine spröde Masse, welche sich bei höherer Temperatur leicht zersetzt (62).

Kohlenstoffnickel. Wie Eisen und Kobalt verbindet sich Nickel in der Glühhitze mit Kohlenstoff und wird dadurch spröde (51).

Antimonnickel, Ni_3Sb_2 wird durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Nickel (erhalten durch Glühen des Oxalats) mit 2 Thln. Antimon erhalten; dunkelviolette Masse [(CHRISTOFFLE 63)].

Einfach Antimonnickel, NiSb, findet sich in der Natur als Breithauptit, entsteht künstlich durch Zusammenschmelzen von Antimon und Nickel im Verhältniss ihrer Atomgewichte. Die so erhaltene, nicht magnetische Masse ist dem genannten Erze ausserordentlich ähnlich (64).

Aluminiumnickel, Al_6Ni, entsteht durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen Aluminium, 3 Theilen sublimirtem Nickelchlorür und 20 Theilen Chlornatriumkalium. Der gebildete Regulus wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Aluminiumnickel als zinnweisse Krystallblätter vom specifischen Gewichte 3,647 hinterlässt. (65)

Nickelsalze.

Die Nickelsalze, welche sich alle vom Oxydul ableiten, haben im wasserhaltigen Zustande eine grüne Färbung; sie besitzen einen süsslich herben, metallischen Geschmack und wirken innerlich genommen brechen erregend. Bei der vielfachen Verwendung nickelplattirter Gefässe im Haushalte wäre es von Bedeutung, den Grad der Giftigkeit zu bestimmen, da die Angabe (66), dass sich bei kleineren, täglichen Dosen (bis zu 0,5 Grm. Nickelacetat) keine schädlichen Folgen haben nachweisen lassen, in Zweifel gezogen wird.

Antimonsaures Nickeloxydul, $Ni(SbO_3) + 6H_2O$, wird durch Fällen einer siedendheissen Lösung von antimonsaurem Natrium mit Nickelsulfat erhalten; hell grüner, flockiger Niederschlag.

Ein anderes Hydrat von der Formel $Ni(SbO_3)_2 + 12H_2O$, scheidet sich aus der Mutterlauge ab; schön dunkelgrüne, ziemlich harte Krystalle.

Beide Salze verlieren beim Glühen unter lebhafter Feuerscheinung ihr Krystallwasser und verwandeln sich in eine weissgrüne, in Wasser nicht lösliche Masse. (67).

Arsenigsaures Nickeloxydul, $Ni_3(AsO_3)_2 + 4H_2O$, fällt auf Zusatz von arsenigsaurem Kalium zu einer Nickelsalzlösung; es ist ein hellgrünes Pulver, das beim Glühen unter Verlust der arsenigen Säure und des Wassers in das Oxydul übergeht; leicht löslich in Ammoniak, aber nicht in Wasser.

Arsensaures Nickeloxydul. Normales arsensaures Nickeloxydul kommt natürlich vor als Annabergit, $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$. Aus der Lösung eines Nickelsalzes fällt arsensaures Natron, ein Pulver oder Krystallkörner von apfelgrüner Farbe; löslich in Ammoniak, aber nicht in Wasser.

Das normale Salz, $Ni_3(AsO_4)_2 + 2H_2O$, wird durch Digeriren von Nickelcarbonat mit Arsensäure und nachherigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr erhalten; tiefgrüne, hexagonale Blätter (68).

Das basische Salz, $(AsO_4)\genfrac{}{}{0pt}{}{Ni}{Ni(OH)}$, bildet sich beim Erhitzen von arsensaurem Natrium mit überschüssigem Nickelnitrat im zugeschmolzenen Rohr; grüne, durchsichtige, heragonale Prismen (68).

Borsaures Nickeloxydul entsteht beim Mischen einer Borax- und Nickelsalzlösung; blassgrünes Pulver, das sich in Mineralsäuren, aber nicht in Wasser löst. Bei 100° getrocknet, entspricht es im Wesentlichen dem sauren Salze $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{N_3}(BO_3)_4 + 2H_2O$.

Chromsaures Nickeloxydul. Chromsaures Kalium fällt in der Hitze aus einer Nickelsulfatlösunge ein rothbraunes, basisches Salz, dessen Zusammensetzung sehr verschieden angegeben wird. Chromsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiCrO_4 \cdot 6NH_3$, gelbgrünes, krystallinisches Pulver (Schmidt).

Nickelchlorür, $NiCl_2$, entsteht unter Feuerscheinung, wenn fein vertheiltes Nickel im trocknen Chlorstrom schwach geglüht wird (69). Beim Eindampfen einer Nickelchlorürlösung, erhalten durch Auflösen des Oxyduls oder Carbonats in Salzsäure oder von Nickel in Königswasser, hinterbleibt es als braungelbe, erdige Masse, welche sich beim Abschluss der Luft sublimiren lässt; schön gelbe Krystallschuppen, welche dem Musivgold ähnlich sind.

Das Nickelchlorür wird durch Phosphorwasserstoff in Phosphornickel und Chlorwasserstoff, durch schmelzenden Phosphor in Phosphornickel und Chlorphosphor übergeführt. Das sublimirte Präparat wird erst durch längeres Kochen mit Kalihydrat zersetzt; auch löst es sich in siedendem Wasser nur schwierig, wenn es nicht vorher durch längeres Liegen an der Luft bereits Wasser angezogen hat. Dagegen zieht das durch Abdampfen erhaltene Chlorür leicht aus der Luft Wasser an und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung.

Ein Hydrat von der Formel $NiCl_2 + 6H_2O$ wird erhalten, wenn man die wässrige concentrirte Lösung verdunsten lässt; grasgrüne, körnige Krystalle, die an der Luft, je nach deren Feuchtigkeitsgehalt, verwittern oder zerfliessen; leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (70). Nickelchlorür vermag selbst in grosser Verdünnung (0,18 Grm. auf 1 Liter Wasser) das Wachsthum der Mikroben in einer Nährflüssigkeit zu verhindern (71).

Das basische Salz $\begin{matrix} NiCl_2 \\ Ni_8[(OH)_2]_8 \end{matrix} + 5H_2O$ wird auf Zusatz von Ammoniak in unzureichender Menge zu einer Nickelchlorürlösung als hellgrüne Fällung erhalten. (12.)

Nickelchlorür-Ammoniak, $NiCl_2 \cdot 6NH_3$, bildet sich durch Ueberleiten von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur über wasserfreies Nickelchlorür, das unter Aufblähen in ein fast weisses, ins Violette spielende Pulver übergeht (69). Dieselbe Verbindung wird aus einer Lösung von Nickelchlorür in wässrigem Ammoniak durch Alkohol als hellblaues Pulver und durch Erkaltenlassen in lasurblauen Octaëdern abgeschieden. In Wasser ist es leicht, doch nur in wenig kaltem unzersetzt löslich, schwer in concentrirtem Ammoniak, gar nicht in Alkohol. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da es in feuchter Luft zerfliesst, in trockner Ammoniak verliert. — Wird es auf 120° erhitzt, so verliert es 4 Moleküle Ammoniak und geht in die Verbindung $NiCl_2 \cdot 2NH_3$ über (73).

Das Hydrat $NiCl_2 \cdot 6NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ wird durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Nickelchlorürlösung in durchsichtigen, violetten Octaëdern erhalten (72).

Das Hydrat $NiCl_2 \cdot 6NH_3 + 3H_2O$ bildet sich beim Einleiten von Ammoniak in eine mit Nickeloxydul versetzte Salmiaklösung; der Niederschlag wird in Wasser gelöst und krystallisirt beim Erkalten in undursichtigen Octaëdern aus (72).

Nickelchlorür-Chlorammonium, $NiCl_2 \cdot (NH_4)Cl + 6H_2O$, gewinnt man aus einer gemischten Nickelchlorür- und Salmiaklösung, welche die Componenten in dem entsprechenden Verhältniss enthält; grünes, zerfliessliches Salz (74).

Eine Verbindung $NiCl_2 \cdot 4(NH_4)Cl + 7H_2O$(?) soll durch Versetzen einer Nickelammoniumsulfatlösung mit der aequivalenten Menge Chlorbaryum und nachherigem Verdunsten der Flüssigkeit entstehen; gelbe, sternförmige Krystalle (75, 76).

Nickelchlorür-Chlorcaesium, $NiCl_2 \cdot 2CsCl$, fällt beim Mischen der betreffenden Salzlösungen als gelber, krystallinischer Niederschlag (77).

Nickelchlorür-Chlorcadmium, $2NiCl_2 \cdot CdCl_2 + 12H_2O$, bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Nickelchlorür (3 At.) und Chlorcadmium (1 At.); prachtvolle, dunkelgrüne, rhombische Säulen (78).

Ein anderes Doppelsalz von der Formel $NiCl_2 \cdot 2CdCl_2 + 12H_2O$ bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Nickelchlorür (3 At.) und Chlorcadmium (2 At.); grosse, dunkelgrüne Säulen (79).

Nickelchlorür-Goldchlorid, $NiCl_2$, $2AuCl_3 + 8H_2O$, regelmässig ausgebildete, vierseitige, olivengrüne Prismen. $NiCl_2 2AuCl_3 + 12H_2O$ bildet niedrige, grüngelbe Nadeln.

Nickelbromür, $NiBr_2$, wird durch Ueberleiten von Bromdampf über glühende Nickelfeile erhalten; bei stärkerem Erhitzen nimmt es die Farbe des Musivgoldes an und sublimirt in gelben, glimmerähnlichen Schuppen, welche bei längerem

Erhitzen auf Rothgluth an der Luft in Nickeloxydul und Brom zerfallen. Das Nickelbromür zieht beim Liegen an der Luft Wasser an und zerfliesst (80).

Im hydratischen Zustande entsteht es beim Erwärmen von Nickel mit Brom und Wasser, sowie durch Auflösen des Oxyduls und Carbonats in Bromwasserstoffsäure; aus der grünen Lösung scheiden sich beim Abdampfen grüne Nadeln von der Zusammensetzung $NiBr_2 + 3H_2O$, ab, welche ihr Krystallwasser bei 200° verlieren (81).

Nickelbromür-Ammoniak, $NiBr_2 + 6NH_3$, bildet sich beim Ueberleiten von Ammoniak über trocknes, gepulvertes Nickelbromür oder fällt beim Erkalten aus einer wässrigen, in der Wärme mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung des Bromürs als hellblaues Pulver aus. In wenig Wasser ist es ohne Zersetzung löslich, während es durch viel Wasser grösstentheils als Oxydulhydrat gefällt wird.

Doppelsalze: $3NiBr_2 + 2\,DiBr_3 + 18H_2O$, $3NiBr_2 \cdot 2LaBr_3 + 18H_2O$.

Nickeljodür, NiJ_2, entsteht durch Erhitzen von Jod und fein vertheiltem Nickelpulver (erhalten durch Reduction im Wasserstoffstrome) oder durch Lösen von Nickeloxydul in Jodwasserstoffsäure. Zur weiteren Reinigung wird es bei Abschluss der Luft sublimirt und bildet dann stark glänzende, eisenschwarze Blättchen.

Ein Hydrat von der Formel $NiJ_2 + 6H_2O$ scheidet sich aus der wässrigen, syrupdicken Lösung ab; blaugrüne, leicht zerfliessliche Säulen.

Nickeloxyjodür, $Ni_{10}{J_2 \atop (OH)_{18}} + 6H_2O$, bildet sich beim Digeriren einer wässrigen Nickeljodürlösung mit Nickeloxydulhydrat oder Carbonat, sowie beim Zusammenreiben von Oxydulhydrat mit Jod in alkoholischer Lösung. Das reinste Product wird durch Eindampfen von wässrigem Nickeljodür erhalten; das Nickeloxyjodür bleibt nach dem Auflösen des unveränderten Salzes als rothbraunes Pulver zurück. Beim Glühen zerfällt es in Nickeloxydul, Jod und Wasserdampf; durch Säuren und Alkalien wird es ebenfalls leicht zerlegt.

Nickeljodür-Ammoniak, $NiJ_2, 4NH_3$, wird durch Ueberleiten von Ammoniak über schwach erwärmtes Nickeljodür erhalten; gelblich weisse Masse.

Die Verbindung $NiJ_2, 6NH_3$ entsteht, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von Nickeljodür mit Ammoniak übersättigt wird; nach Auflösen des entstandenen Niederschlages fällt das Nickeljodürammoniak beim Erkalten oder auf Zusatz von Alkohol theils als hellblaues Krystallpulver, theils in kleinen, blauen, glänzenden Oktaëdern aus.

Nickelfluorür, NiF_2. Aus einer Lösung von Nickeloxydulhydrat oder Carbonat in wässriger Flusssäure scheiden sich beim Abdampfen blassgrüne, körnige Krystalle ab von der Zusammensetzung $NiF_2 + 3H_2O$, welche durch Kochen mit Wasser unter Bildung eines hellgrünen, unlöslichen Oxyfluorids zersetzt werden (82).

Mit Fluorammonium, Fluorkalium und Fluornatrium bildet es Doppelsalze: $NiF_2, 2(NH_4)F + 2H_2O$ von blassgrüner Farbe; $NiF_2, KF + H_2O$ und $NiF_2, NaF + H_2O$ von schwefelgelber Farbe.

Nickelfluorür-Molybdänoxyfluorür, $NiF_2MO_2F_2 + 6H_2O$, scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Nickeloxydul oder -Carbonat und Molybdänsäure in Flusssäure in gut ausgebildeten Krystallen ab (83).

Nickelcyanverbindungen, s. Bd. III, pag. 97.

Chlorsaures Nickeloxydul, Nickelchlorat, $Ni(ClO_3) + 6H_2O$, wird durch Umsetzung von Nickelsulfat mit chlorsaurem Baryum erhalten; aus dem Filtrat vom schwefelsauren Baryum scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure schöne, dunkelgrüne, reguläre

Oktaëder von obiger Zusammensetzung ab, welche in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind; sie schmelzen bei 80° in ihrem Krystallwasser und beginnen bei 140° sich zu zersetzen (46)

Bromsaures Nickeloxydul, Nickelbromat, $Ni(BrO_3)_2 + 6H_2O$, entsteht in analoger Weise wie das Chlorat. Schöne, regelmässige Oktaëder, welche in 3·58 Thln. kaltem Wasser löslich sind; beim Erhitzen zersetzt es sich in Nickeloxydul, Sauerstoff und Brom (84).

Bromsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $Ni(BrO_3)_2 \cdot 2NH_3$, wird aus einer concentrirten Lösung von Nickelbromat in Ammoniak durch Alkohol als blaugrünes Krystallmehl gefällt (84).

Jodsaures Nickeloxydul, Nickeljodat, $Ni(JO_3)_2 + H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung von frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat in wässriger Jodsäure beim Eindampfen und Erkaltenlassen als hellgrünes Krystallpulver ab, welches sich in 120·3 Thln. Wasser von 15° und in 77·35 Thln. siedendem löst. Beim Erhitzen tritt Zerfall ein unter Bildung von Nickeloxydul, Sauerstoff und Jod (85).

Jodsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $Ni(JO_3)_2 \cdot 4NH_3$ (?), entsteht wie die entsprechende Bromverbindung; Krystalle oder Pulver von hellblauer Farbe (85).

Ueberjodsaures Nikeloxydul, Nickelperjodat, scheidet sich beim Verdunsten aus einer Lösung von frisch gefälltem Nickelcarbonat, in Ueberjodsäure in rechtwinkligen vierseitigen Prismen aus; sie haben die Zusammensetzung $7NiO, 4J_2O_7 + 63H_2O$ oder $7NiO, 4J_2O_7 + 49H_2O = Ni_7{(JO_4)_8 \atop (OH)_6} + 60$ resp. $46H_2O$; leicht löslich in Ueberjodsäure aber nicht in Wasser; die wässrigen Lösungen gehen beim Erhitzen unter Abscheidung von Nickeloxydhydrat in Nickeljodat über (86).

Durch Kochen der gemischten Lösungen von Nickelsulfat und Natriumperjodat scheidet sich ein grüngelber, flockiger Niederschlag, $Ni_3(JO_5)_2$, ab, während bei Anwendung vou Kaliumperjodat ein blaugrünes, gelatinöses Salz entsteht, welches krystallinisch wird und nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $Ni_2J_2O_9$ besitzt (87).

Kieselsaures Nickeloxydul, $Ni_2Si_3O_8 + 3H_2O$, findet sich in der Natur als Conarit; kleine, gelbliche bis grüne Körner oder Krystalle (88).

Kieselsaures Eisen-Nickeloxydul-Magnesia, $\begin{pmatrix} Ni \\ Fe \\ Mg \end{pmatrix}_3 Si_2O_7 + 2H_2O$, kommt natürlich als Rewdanskit vor (89).

Kohlensaures Nickeloxydul. Kohlensaures Natron fällt aus einer Nickelsalzlösung blassgrüne Flocken, welche der Hauptmenge nach aus dem basischen Salze $Ni_5{(CO_3)_2 \atop (OH)_6} + 2$ resp. $5H_2O$ (90) bestehen. Je nach dem Waschen und Trocknen bildet der Niederschlag entweder eine lockere, erdige, blassgrüne oder schwarzgrüne, dichte Masse von muschlig fettglänzendem Bruch.

Das basische Salz, $Ni_3{(CO_3) \atop (OH)_4} + 4H_2O$, kommt in der Natur als Zaratit vor; glasglänzende, smaragdgrüne Masse.

Das normale Salz, $Ni(CO_3)$, wird durch 18stündiges Erhitzen einer Nickelchlorürlösung, mit Calciumcarbonat im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhalten; anstatt des kohlensauren Kalks kann man auch eine mit Kohlensäure übersättigte Lösung von Natriumbicarbonat anwenden. Blassgrüne, durchsichtige, mikroskopische Rhomboëder, welche in der Kälte selbst von concentrirter Salz- und Salpetersäure nicht angegriffen werden (91).

Das Hydrat, $Ni(CO_3) + 6H_2O$, erhält man durch Mischen von salpetersaurem Nickeloxydul mit einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Natrium- oder Ammoniumbicarbonat im geschlossenen Gefässe; mikroskopisch kleine Rhomboëder oder monokline Prismen (92).

Mit kohlensauren Alkalien bildet Nickelcarbonat die folgenden Doppelsalze.

Kohlensaures Nickeloxydul-Ammonium. $\left(\begin{matrix} Ni \\ NH_4 \\ H \end{matrix}\right)(CO_3)_2 + 4H_2O$. Wird eine Lösung von Nickelnitrat mit überschüssigem, saurem, kohlensaurem Ammoniak versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Nickelcarbonathydrat und kohlensaurem Nickeloxydul-Ammoniak, welcher bei langem Stehen ganz in die gewünschte Verbindung übergeht; apfelgrüne Krystalle zu zwei und zwei zusammengewachsen (92).

Kalidoppelsalze.

Das Doppelsalz $\begin{matrix} Ni \\ K_2 \end{matrix}(CO_3)_2 + 4H_2O$ entsteht, wenn Nickelnitrat allmählich in eine concentrirte Lösung von überschüssigem ⅔ gesättigt-kohlensaurem Kali eingetragen wird. Der Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in apfelgrüne, glänzende Krystallnadeln (93).

Ein saures Doppelsalz von der Formel $\left(\begin{matrix} K_2 \\ Ni_2 \\ H_2 \end{matrix}\right)(CO_3)_4 + 8H_2O$, bildet sich bei Anwendung von saurem kohlensaurem Natron (94).

Das Natrondoppelsalz, $\left(\begin{matrix} Na_2 \\ Ni \end{matrix}\right)(CO_3)_2 + 10H_2O$, entsteht wie das entsprechende Kalisalz; dunkelgrüne Prismen (Deville).

Molybdänsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiMO_4 \cdot 2NH_3 + H_2O$, wird durch Digeriren von frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat mit wenig überschüssigem, Ammoniak haltendem Ammoniummolybdat und nachheriges Abdampfen erhalten (95).

Phosphorsaures Nickeloxydul, Nickelphosphat, $Ni_3(PO_4)_2 + 7H_2O$, bildet sich durch Umsetzung eines Nickelsalzes mit einfach saurem phosphorsaurem Natron; smaragdgrüne Krystallkörner oder blassgrüne Flocken (96).

Phosphorsaures Nickeloxydul-Ammonium, $\begin{matrix} NH_4 \\ Ni \end{matrix}(PO_4) + 2H_2O$, entsteht beim Erhitzen von Nickelsulfat mit überschüssigem phosphorsaurem Ammoniak auf 80°; weissgrüner Niederschlag, der beim Digeriren mit dem Fällungsmittel krystallinisch wird und alsdann die Zusammensetzung $\left(\begin{matrix} NH_4 \\ Ni \end{matrix}\right)PO_4 + 6H_2O$ besitzt (97).

Phosphorsaures Nickeloxydul-Natron, $\begin{matrix} Na \\ Ni \end{matrix}PO_4 + 7H_2O$. Der Niederschlag, welcher durch einfach saures, phosphorsaures Natron in einer Nickelsalzlösung entsteht, wird durch mehrtägiges Digeriren krystallinisch und entspricht alsdann der obigen Formel (97).

Metaphosphorsaures Nickeloxydul, $Ni(PO_3)_2$, wird durch Abdampfen von Nickelsulfat mit überschüssiger, verdünnter Phosphorsäure zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes auf 316° erhalten; grüngelbes Pulver, welches in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich ist (98).

Metaphosphorsaures Nickeloxydul-Natron, $3[Ni(PO_3)_2] \cdot Na(PO_3)$, grüngelbes Pulver (98).

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul, $Ni_2P_2O_7 + 6H_2O$, fällt als hellgrünes Pulver aus einer Nickelsulfatlösung auf Zusatz von Natriumpyrophosphat; löslich im Ueberschuss des Fällungsmittel, sowie in Ammoniak und Säuren. Durch Auflösen in schwefliger Säure und nachheriges Kochen wird es krystallinisch erhalten (99).

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul-Natron, $Ni_{10}Na_2(P_2O_7)_9$, bildet gelbe Prismen, welche in Säuren ziemlich schwer löslich sind.

Phosphorigsaures Nickeloxydul. Das einfach saure Salz, $2[NiH(PO_3)] + 7H_2O$, scheidet sich als grünes Pulver ab, wenn eine mit Nickelcarbonat versetzte Lösung von Phosphortrichlorid in Wasser nach theilweiser Neutralisation mit Soda erhitzt wird (100). In grünen Schuppen wird es erhalten, wenn eine mit Ammoniak theilweise neutralisirte, wässrige Lösung von Phosphortrichlorid mit Nickelchlorür vermischt wird (H. Rose).

Unterphosphorigsaures Nickeloxydul. Das zweifach saure Salz, $NiH_4(PO_2)_2 + 6H_2O$, entsteht durch Wechselzersetzung von unterphosphorigsaurem Baryum und Nickelsulfat (101), sowie durch Sättigen der kalten, wässrigen Säure mit frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat (102); reguläre Oktaëder oder Würfel von grüner Farbe. Wird die wässrige Lösung auf 100° erhitzt, so wird ein Theil des Nickels unter Wasserstoffentwicklung reducirt. —

Salpetersaures Nickeloxydul, Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$, wird durch Auflösen des Metalls oder Oxyduls in Salpetersäure erhalten; smaragdgrüne, monokline Tafeln, welche sich in 2 Thln. Wasser, ja selbst in Alkohol lösen; es verwittert in trockner und zerfliesst in feuchter Luft und schmilzt bei 56·7° in seinem Krystallwasser.

Basisches salpetersaures Nickeloxydul, $8NiO \cdot 2N_2O_5 + 5H_2O$, wird aus der Lösung des neutralen Salzes durch kochendes Ammoniak als weissgrünes Pulver gefällt (103).

Salpetersaures Nickeloxydul-Ammoniak, $Ni(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 + 2H_2O$, scheidet sich bei Frostkälte aus der concentrirten Lösung des Nickelnitrats in Ammoniak in grossen, durchsichtigen, saphirblauen, regelmässigen Oktaëdern ab, welche an der Luft unter Ammoniakverlust zu einem blauweissen Pulver zerfallen (70).

Eine Ammoniakverbindung von der Formel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6NH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in eine mit Nickeloxydul versetzte Lösung von Ammoniumnitrat; violette Krystalle (73).

Das salpetersaure Nickeloxydulammoniak vereinigt sich mit Nickelchlorürammoniak zu grossen, azurblauen Oktaëdern, welche die Zusammensetzung $6[Ni(NO_3)_2, 4NH_3 + H_2O] + NiCl_2, 6NH_3 + 10H_2O$ besitzen.

Doppelsalze: $3Ni(NO_3)_2 + 2Di(NO_3)_3 + 36H_2O$; $3Ni(NO_3)_2 + 2La(NO_3)_3 + 36H_2O$.

Salpetersaures Nickeloxydul-Nickelchlorür-Ammoniak, $6[Ni(NO_3)_2] \cdot NiCl_2 \cdot 30NH_3 + 16H_2O$. Azurblaue Oktaëder, welche an der Luft feucht werden.

Salpetersaures Nickeloxydul-Ammonium bildet undeutliche grüne Krystalle, welche an der Luft feucht werden.

Salpetersaures Nickeloxydul-Ceroxydul, $Ni(NO_3)_2Ce(NO_3)_2 + 8H_2O$, scheidet sich aus den gemischten Lösungen in grossen, smaragdgrünen Krystallen ab (104).

Salpetrigsaures Nickeloxydul, Nickelnitrit, $Ni(NO_2)_2$, wird durch Wechselzersetzung von Nickelsulfat und Baryumnitrit erhalten; bei vorsichtigem Verdunsten des Filtrats hinterbleibt es in rothgelben luftbeständigen Krystallkrusten.

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $Ni(NO_2)_2 \cdot 4NH_3$, scheidet sich aus einer Lösung, welche Nickelacetat und Ammoniumnitrit enthält, in kleinen, glänzenden, kirschrothen Krystallen ab; der Lösung muss aber sehr viel absoluter Alkohol zugesetzt werden, wenn nicht Zersetzung eintreten soll (105).

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali, $Ni(NO_2)_2 \cdot 4KNO_2$, scheidet sich aus einer mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali versetzten Lösung von Nickelnitrat in bräunlichrothen Octaëdern ab; in Wasser leicht löslich, dagegen nicht in absolutem Alkohol (106).

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk, $(Ni(NO_2)_2 \cdot 2[K(NO_2)] \cdot Ca(NO_2)_2$. Nickel wird durch überschüssiges, salpetrigsaures Kali in Gegenwart von Chlorcalcium aus seinen Lösungen fast vollständig ausgefällt; gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Die Trennung von Kobalt und Nickel durch Kaliumnitrit lässt sich nur bei Abwesenheit von Kalk ausführen (107).

Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt, $Ni(NO_2)_2 \cdot 2[K(NO_2)_2] \cdot Ba(NiO_2)_2$, entsteht durch Zusatz von salpetrigsaurem Kali zu einer Nickelchlorürlösung in Gegenwart von Chlorbaryum; braungelber, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag (Erdmann).

Salpetrigsaurer Nickoxydul-Baryt, $Ni(NO_2)_2 \cdot Ba(NiO_2)$, wird durch Mischen von essigsaurer Nickeloxydullösung mit salpetrigsaurem Baryt erhalten; hellrothes Pulver, das sich allmählich zersetzt (ERDMANN).

Schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelsulfat, wird durch Auflösen von metallischem Nickel, reinem Oxydul oder Carbonat in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der Lösung scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur und Säureüberschuss tetragonale, bläuliche Pyramiden ab von der Formel $NiSO_4 + 6H_2O$ (108); aus einer 50—70° warmen Lösung fällt zwar ein gleichzusammengesetztes Salz, aber in grünen, monoklinen Krystallen, welche bei gewöhnlicher Temperatur bläulich und undurchsichtig werden (109).

Ein Hydrat, $NiSO_4 + 7H_2O$, kommt natürlich vor als Morenosit; künstlich wird es durch Umkrystallisiren des tetragonalen Salzes aus reinem Wasser von 15—20° erhalten; rhombische, smaragdgrüne Prismen, welche mit dem Bittersalz isomorph sind und beim Erhitzen auf 103·3° unter Verlust von 6 Molekülen Wasser in das Hydrat $Ni(SO_4) + H_2O$ übergehen. Dieses verliert sein Wasser erst bei 279·4° (GRAHAM). Alle Hydrate werden durch gelindes Glühen in das wasserfreie, hellgelbe Salz übergeführt.

Nach TOBLER (110) lösen 100 Thle. Wasser bei

2°	16°	20°	23°	31°	41°	50°	53°	60°	70°	
30·4	37·4	39·4	41	45·3	49·1	52	54·4	57·2	61·9	Thle.

wasserfreies Nickelsulfat.

Basische Salze.

Ein basisches Sulfat, $Ni_6\begin{matrix}(SO_4)_5\\(OH)_2\end{matrix} + 3H_2O$, bildet sich bei 6—8 stündigem Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit kohlensaurem Nickeloxydul oder Baryumcarbonat und Erhitzen des eingedampften Filtrats auf 230—240°; hellgrüne Nädelchen.

Das basische Salz $Ni_7\begin{matrix}(SO_4)\\(OH)_{12}\end{matrix} + H_2O + 3H_2O$ erhält man, wenn das neutrale Salz mit kochendem Ammoniak versetzt wird; gelblich grünes Pulver, das bei 100° 3 Moleküle Wasser verliert (103).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $Ni(SO_4) \cdot 5NH_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Einleiten von Ammoniakgas in eine Nickelsulfatlösung; hellviolette, zerfliessliche Nadeln (73). Eine andere Ammoniakverbindung von der Formel $NiSO_4, 4NH_3 + 2H_2O$ wird durch Mischen einer Nickelsulfatlösung mit möglichst starkem Ammoniak erhalten; aus der Lösung scheiden sich dunkelblaue, rectanguläre Säulen ab, welche in Wasser leicht, aber nicht in verdünntem Alkohol löslich sind (ERDMANN). Das wasserfreie Salz $NiSO_4 \cdot 6NH_3$ entsteht durch Ueberleiten von Ammoniakgas über das wasserfreie, schwefelsaure Nickeloxydul, welches sich unter starker Erhitzung zu einem violettweissen Pulver aufbläht (69).

Doppelsalze.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammonium, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung ab, welche die entsprechenden Salze enthält; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet es blaugrüne Krystalle, welche die Form der analogen Kobaltoxydul- und Magnesiasalze besitzen; es eignet sich vorzüglich zur Herstellung der Bäder für die galvanische Vernicklung; 100 Thle. Wasser lösen bei

3·5°	10°	16°	20°	30°	40°	50°	59°	68°	85°	
1·8	3·2	5·8	5·9	8·3	11·5	14·4	16·7	18·8	28·6	Thle.

wasserfreies Salz (111).

Ein Doppelsalz in Verbindung mit Ammoniak von der Formel $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6NH_3 + 3H_2O$ wird durch Einleiten von Ammoniakgas in eine mit Nickeloxydul versetzte Lösung von Ammoniumsulfat erhalten; blaue Prismen (73).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali, $NiSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$, bildet bläulichgrüne, durchsichtige, luftbeständige Krystalle, welche die Form der schwefelsauren Ammon-Magnesia besitzen.

Schwefelsaure Nickeloxydul-Beryllerde scheidet sich bei veränderten Krystallisationsbedingungen auch in verschiedenen Hydraten ab $(NiBe)SO_4 + 4H_2O$, bildet quadratische $(NiBe)SO_4 + 6H_2O$ monokline, $(NiBe)SO_4 + 7H_2O$ rhombische Krystalle (112).

Auch mit schwefelsaurer Magnesia, Eisenvitriol, schwefelsaurem Mangan-Kobaltoxydul, Kupfervitriol bilden sich solche so wie gemischte Doppelsalze von smaragdgrüner Farbe.

$3NiSO_4 \cdot MgSO_4 + 28H_2O$. — $NiSO_4Mg \cdot SO_4 \cdot [(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot (K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot FeSO_4[(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 FeSO_4 \cdot (K_2SO_4)_2 + 12H_2O$ — $NiSO_4 \cdot MnSO_4 \cdot [(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot MnSO_4 \cdot (K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot CoSO_4 \cdot [(NH_4)_2SO_4]_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot CoSO_4 \cdot (K_2SO_4)_2 + 12H_2O$. — $2Ni\begin{matrix}(SO_4) \\ (OH)_2\end{matrix} \cdot CuSO_4 + 16H_2O$ resp. $19H_2O$. — $NiSO_4 \cdot CuSO_4[(NH_4)_2 + 12H_2O$. — $NiSO_4 \cdot CuSO_4(K_2SO_4)_2 + 12H_2O$.

Unterschwefelsaures Nickeloxydul, $NiS_6O_6 + 6H_2O$, bildet sich bei der Wechselzersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul und unterschwefligsaurem Baryt und Verdunsten des Filtrats; lange, grüne Säulen.

Unterschwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiS_2O_6 \cdot 6NH_3$, scheidet sich aus einer Lösung von unterschwefelsaurem Nickeloxydul auf Zusatz von Ammoniak als blaues Krystallmehl ab, das sich aus warmem Ammoniak umkrystallisiren lässt; violettblaue Säulen, welche durch Wasser in Nickeloxydul und Ammoniak zerlegt werden (113).

Schwefligsaures Nickeloxydul, Nickelsulfit, $NiSO_3 + 6H_2O$, erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, in welchem Nickeloxydulhydrat suspendirt ist. Beim allmähligen Verdunsten der Lösung scheidet sich das Salz in schönen, tetraëdrischen Krystallen ab (MUSPRATT), während es beim Eindampfen als undeutlich krystallinische Masse hinterbleibt (114); es ist in schwefliger Säure, aber nicht in Wasser löslich. — Ein Hydrat, $NiSO_3 + 4H_2O$, welches kleine grünliche Krystalle bildet, ist bislang nur von MUSPRATH beobachtet worden.

Schwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $NiSO_3 \cdot 3NH_3 + 3H_2O$, scheidet sich aus einer ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Nickeloxydul auf Zusatz von Alkohol als hellblauer, krystallinischer Niederschlag ab (114).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul, Nickelhyposulfit, $NiS_2O_3 + 6H_2O$, bleibt beim Verdunsten einer Lösung von metallischem Nickel in schwefliger Säure zurück (das gleichzeitig gebildete, schwefligsaure Nickeloxydul krystallisirt zuerst aus (115). Dasselbe Salz erhält man durch Versetzen einer Nickelsulfatlösung mit unterschwefligsaurem Strontium und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure; luftbeständige, grüne Krystalle (116).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, NiS_2O_3, $4NH_3 + 6H_2O$, fällt als blaues Krystallmehl, wenn eine mit Ammoniak übersättigte, concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Nickeloxydul mit absolutem Alkohol versetzt wird (116).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul-Natron, $2NiS_2O_3$, $5Na_2S_2O_3 + 25H_2O$; hellgrüne, durchsichtige Blättchen.

Selensaures Nickeloxydul. Nickelseleniat, $NiSeO_4$, bildet harte, glänzende, luftbeständige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Doppelsalze.

Selensaures Nickeloxydul-Ammonium, $NiSeO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 7H_2O$ scheidet sich beim Mischen der betreffenden Salzlösungen in durchsichtigen, smaragdgrünen, monoklinen Krystallen von kurzsäulenförmigem Habitus ab (117).

Selensaures Nickeloxydul-Kali, $NiSeO_4 \cdot K_2SeO_4 + 6H_2O$, gleicht dem vorhergehenden Salze.

Selensaures Nickeloxydul-Kupferoxyd, $NiSeO_4 \cdot CuSeO_4 + 14H_2O$, monokline Krystalle.

Selenigsaures Nickeloxydul, Nickelselenit, $NiSeO_3 + H_2O$. Das neutrale Salz ist ein in Wasser unlösliches Pulver von weisser oder apfelgrüner Farbe (MUSPRATH, BERZELIUS). Das saure Salz ist eine grüne, gummiartige Masse, welche in Wasser löslich ist.

Analytisches Verhalten.

Die Nickelsalze, welche sich alle vom Oxydul ableiten, sind im wasserfreien Zustande meistens gelb, im wasserhaltigen apfelgrün oder smaragdgrün gefärbt; eine Ausnahme machen die Nickelammoniakverbindungen, welche sich grösstentheils durch eine blaue Färbung auszeichnen. Die löslichen, normalen Salze reagiren selbst bei Abwesenheit freier Säure schwach sauer und haben einen süsslichen, metallischen Geschmack. Das Sulfat, Nitrat, sowie die Halogenverbindungen sind in Wasser leicht löslich, dagegen nicht das Phosphat, Carbonat und Oxalat. Sie zersetzen sich in der Glühhitze unter Verlust der Säure, wenn diese nicht feuerbeständig ist; eine Ausnahme macht das Sulfat, welches sich nur schwierig zersetzt. Die Nickelsalze geben mit Borax oder Phosphorsalz in der äusseren Flamme klare Perlen. Die mit Borax ist in der Hitze violett, die mit Phosphorsalz röthlich bis braunroth; kalt ist die Boraxperle rothbraun, die mit Phosphorsalz gelb oder röthlichgelb. In der Reductionsflamme bleibt die Phosphorsalzperle unverändert, während die mit Borax von dem reducirten Nickel grau und trübe wird.

Schwefelwasserstoff zersetzt bei längerer Einwirkung in neutraler Lösung das Nickelacetat zum grössten Theil, dagegen nicht oder kaum bei Anwesenheit freier Essigsäure. Neutrale Salze mit Mineralsäuren werden theilweise, in Gegenwart selbst wenig freier Säure nicht gefällt; eine fast vollständige Zerzetzung wird durch Zusatz von wenig Nickelsulfid erreicht.

Schwefelammonium fällt aus der neutralen Lösung das Nickel als wasserhaltiges Sulfid, das sich theilweise im Fällungsmittel mit brauner Farbe wieder löst, besonders, wenn dieses freies Ammoniak enthält; durch Zusatz von Chlorammonium, noch besser Ammoniumacetat wird die Fällung beschleunigt. Das Nickelsulfid löst sich in Essigsäure kaum, in Salzsäure sehr schwer, in Königswasser beim Erwärmen leicht.

Kali und Natron fällen hellgrünes Nickeloxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, wohl aber nach dem Auswaschen in kohlensaurem Ammoniak; der Niederschlag erleidet weder durch Stehen an der Luft noch durch Kochen eine Veränderung. Ammoniak ruft eine geringe grünliche Trübung hervor, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Nickeloxydulammoniak mit blauer Farbe löst; aus dieser Lösung fällt Kali oder Natron Oxydulhydrat. Ammoniak bewirkt in Lösungen, welche Ammoniaksalze oder freie Säuren enthalten, keine Fällung.

Kohlensaure Alkalien fällen blass grüne basische Carbonate; der durch kohlensaures Ammoniak entstehende Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit grünlichblauer Farbe.

Kohlensaures Baryum fällt bei kalter Digestion nur das schwefelsaure Salz.

Oxalsäure, sowie neutrales oxalsaures Kalium fällt grünweisses, pulvriges Oxalat, welches im Ueberschuss des letztgenannten Fällungsmittel löslich ist; aus der

siedenden Lösung wird durch conc. Essigsäure alles Nickel wieder als oxalsaures Salz abgeschieden.

Cyankalium fällt gelblichgrünes Nickelcyanür, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels mit bräunlich gelber Farbe in Lösung geht; aus dieser wird durch Schwefel- oder Salzsäure alles Nickelcyanür wieder ausgefällt. Durch Brom, Chlor, sowie durch Hypochlorite wird aus der alkalischen Lösung alles Nickel als tintenschwarzes Oxydulhydrat abgeschieden. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd schlägt aus der Lösung des Cyanürs in Cyankalium das Nickel als Oxydulhydrat und Cyanür nieder, die sich durch Glühen in reines Nickeloxydul überführen lassen. Siehe Artikel Kobalt, Band V, pag. 627.

Salpetrigsaures Kali fällt Nickellösungen nur in Gegegenwart von Baryum, Strontium und Calciumssalzen (siehe diese; Unterschied von Kobalt).

Kaliumsulfocarbonat erzeugt noch in ganz verdünnten Nickellösungen eine zart rosenrothe Färbung, welche jedoch oft durch andere Metallsalze verdeckt wird.

Trennung von Kobalt und Nickel. Nach Papasogli (118) kann man sehr geringe Mengen Nickel (½ Mgrm.) neben Kobalt nachweisen, wenn die Lösung der Doppelcyanüre mit Zink behandelt wird; eine an diesem Metall auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit zeigt das Vorhandensein von Nickel an. Jlinsky und v. Knorre (119) schlagen vor, das Kobalt aus den gemischten salz- oder schwefelsauren Lösungen durch Nitroso-β-Naphtol in 50§ Essigsäure zu fällen; das Nickel bleibt in Lösung. Nach Vortmann (120) werden die gemischten Lösungen in Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium mit unterchlorigsaurem Natron oxydirt. Das Kobalt geht ins Luteosalz über. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Nickel mit Kalilauge als Oxydulhydrat gefällt; im Filtrate kann das Kobalt durch Schwefelammonium abgeschieden werden.

Durch Kaliumthiocarbonat werden die Metalle der dritten und vierten Gruppe gefällt mit Ausnahme von Nickel und Kobalt, welche in der Wärme und im Ueberschuss des Reagenzes in Lösung bleiben; aus dem ammoniakalischen Filtrate werden beide Metalle electrolytisch abgeschieden. Qualitativ wird durch Wasserstoffsuperoxyd das Kobalt als braunes Oxyd, das Nickel als grünes Oxydul gefällt, welch letzteres sich durch ein Gemisch von Ammoniak und Salmiak ausziehen lässt.

Zur quantitativen Bestimmung wird das Nickel als Oxydulhydrat oder Oxalat abgeschieden und als Metall oder Oxydul gewogen. Die Bestimmung als Sulfat erfordert zwar grosse Vorsicht, führt aber rasch zum Ziel; diese Methode lässt sich nur bei solchen Salzen anwenden, deren Säuren sich beim Eindampfen mit Schwefelsäure vollständig austreiben lassen. Ueber die Trennung von Eisen und Aluminium siehe den Artikel »Kobalt«, Band V, pag. 628. Vom Kupfer lässt sich das Nickel bequem auf electrolytischem Wege trennen; aus der schwefelsauren Lösung wird zunächst das Kupfer und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak das Nickel abgeschieden (122).

Ueber die Art und Weise, das Metall electrolytisch zu fällen, vergl. den Artikel „Kupfer", Band VI. pag. 352. —

Handelt es sich um die Trennung von Mangan und Nickel, so wird ersteres aus der schwach sauren, Chorammonium enthaltenden Lösung durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt (123). Durch Schwefelwasserstoff wird fast alles Nickel aus einer manganhaltigen, mit kohlensaurem Natron neutralisirten Flüssigkeit abgeschieden, wenn diese stark mit Essigsäure und essigsaurem Natron versetzt ist.

Durch dasselbe Fällungsmittel wird das Mangan aus der Cyankaliumlösung abgeschieden, wenn diese so lange erwärmt wird, bis die anfangs blaugrüne Farbe allmählig in blassgelb übergegangen ist.

Für die quantitative Trennung von Nickel und Kobalt kommen nur die beiden Methoden von FISCHER (mit salpetrigsaurem Kali) oder von LIEBIG (mit Cyankalium) in Betracht.

Erstere ist nur empfehlenswerth, wenn relativ wenig Kobalt neben viel Nickel vorhanden ist, im entgegengesetzten Falle ist die LIEBIG'sche Methode die einzig zuverlässige (Vergl. Artikel „Kobalt" Band V, pag. 628).

Die maassanalytischen Methoden zur Bestimmung des Nickels sind wenig von Bedeutung. DÜRKOPF.

Niobium.*) Die Geschichte des Niobiums ist aufs engste mit der des Tantals verknüpft. Niobsäure und Tantalsäure kommen fast immer zusammen in einigen seltenen Mineralien vor und zeigen manche gemeinsamen Eigenschaften. Da diese Mineralien auch noch Titansäure, Wolframsäure, Zircon-, Thorerde, Cer- und Yttererde enthalten, so ist deren Untersuchung sehr schwierig und führt nicht immer zu ganz zweifellosen Resultaten.

Im Jahre 1801 fand HATCHETT in einem aus Massachusetts stammenden Minerale das Oxyd eines neuen Metalles, welches er Columbium nannte. EKEBERG fand darauf im Jahre 1802 in einem Mineral (Tantalit) von Kimito in Finnland, sowie in einem Mineral von Ytterby (Yttrotantalit) ein Metall, welches er für neu hielt und Tantal nannte. WOLLASTON wies dann 1809 nach, dass das Oxyd aus dem Columbit, HATCHETT's Columbiumsäure, und das Oxyd aus dem Tantalit identisch seien. Dies wurde von BERZELIUS bestätigt, der in seinen Arbeiten über die schwedischen Tantalite (1824) beide Oxyde als Tantalsäure bezeichnete. Diese Mineralien enthalten, wie wir jetzt wissen, neben Tantalsäure wechselnde, aber stets geringe Mengen Niobsäure. Die Eigenschaften der von BERZELIUS beschriebenen Säure stimmen auch nicht völlig mit denen der reinen Tantalsäure überein, und in seinem Lehrbuch führt er nach Arbeiten von WÖHLER Reactionen der Tantalsäure auf, die in Wahrheit der Niobsäure zukommen.

WÖHLER fand (1838) im Pyrochlor eine Säure, die er für Tantalsäure hielt. Durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch dieser Säure mit Kohle erhielt er zwei Chloride, ein gelbes und ein weisses. Er hielt jenes für ein Tantaloxy-

*) 1) H. ROSE, POGG. Ann. 90, pag. 456. 2) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (4) 8, pag. 5. 3) v. KOBELL, Journ. pr. Chem. 79, pag. 291; 83, pag. 193, 449. 4) HERRMANN, Journ. pr. Chem. 38, pag. 91, 119; Neue Folge (2) 3, pag. 373; 4, pag. 178; 15, pag. 105. 5) BLOMSTRAND, Ann. 135, pag. 168. 6) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 136, pag. 177, 362; 144, pag. 56, 191. 7) ROSE, POGG. Ann. 104, pag. 310. 8) DELAFONTAINE, Arch. sc. phys. et nat. 27, pag. 167. 9) BLOMSTRAND, Acta Univ. Lund 1864. 10) ROSCOE, Chem. News 37, pag. 25. 11) MARIGNAC, Arch. sc. phys. et nat. 31, pag. 89. 12) ROSE, POGG. Ann. 112, pag. 475. 13) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (4) 13, pag. 5. 14) WÖHLER, POGG. Ann. 48, pag. 93. 15) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 114, pag. 612. 16) EBELMEN, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 34. 17) BIRGER-SANTESSON, Bull. soc. chim. 24, 52. 18) JOLY, Ann. scient. de l'Ecole normale supér. 1876, 6, pag. 125; Encyclopédie chimique III, 7 cah. 24, pag. 49. 19) STE. CLAIRE-DEVILLE und TROOST, Compt. rend. 60, pag. 1221. 20) STE. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 56, pag. 891. 21) H. ROSE, POGG. Ann. 112, pag. 468, 549; 113, pag. 105, 292. 22) STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 66, pag. 180.

chlorid; es hat sich aber herausgestellt, dass im Pyrochlor titanhaltige Niobsäure ohne Beimengung von Tantalsäure enthalten ist.

H. ROSE, dem die grossen Unterschiede im Volumgewicht der Tantalite verschiedener Fundorte aufgefallen waren (Tantalit von Kimito 7·85, Niobit von Grönland 5·37 Vol.-Gew.), führte von 1844—1862 eine lange Reihe höchst sorgfältiger Untersuchungen über diese Mineralien aus (veröffentlicht in POGGENDORFFS Annalen). Er erschloss aus denselben zunächst die Existenz von drei verschiedenen Säuren: 1. Die Tantalsäure von EKEBERG und BERZELIUS, in den schwedischen und finnischen Tantaliten; 2. die Niobsäure, die ein weisses Chlorid liefert; 3. die Pelopsäure, die ein gelbes Chlorid giebt, beide in verschiedenen Verhältnissen vorkommend in den nordamerikanischen Tantaliten (Columbiten) und dem in Bodenmais gefundenen Tantalit, der früher für Pechblende gehalten, von GEHLEN als solcher festgestellt war.

Später (1853) (1) fand ROSE, dass die aus dem weissen Chlorid erhältliche Säure gelbes Chlorid liefern konnte und umgekehrt. Er betrachtete in Folge dessen beide Säuren als verschiedene Oxydationsstufen desselben Metalls und bezeichnete die bisherige Pelopssäure als Niobsäure (NbO_2) und die bisherige Niobsäure als Unterniobsäure (Nb_2O_3).

H. ROSE änderte die von BERZELIUS der Tantalsäure zugeschriebene Formel Ta_2O_3 um in TaO_2, indem er sich besonders auf den Isomorphismus zwischen Tantalsäure und dem im Tantalit von Fahlun zugleich mit dieser vorkommende Zinnoxyd berief. Die Aehnlichkeit, welche andererseits zwischen Tantalsäure und Niobsäure besteht, veranlassten ihn, der letzteren die Formel NbO_2 zu geben, und für die Unterniobsäure wurde die Formel Nb_2O_3 aus der Zusammensetzung des entsprechenden Chlorids Nb_2Cl_6 gefolgert, welche sich ergiebt, wenn das Niobsäurechlorid $NbCl_4$ geschrieben wird.

Die aus verschiedenen Tantaliten gewonnenen Säuren ROSE's, besonders die Niobsäure, zeigten erhebliche Differenzen im Volumgewicht, so dass ihre Reinheit zu bezweifeln war. In der That zeigte MARIGNAC (2) 1864 durch eine ausführliche Untersuchung der Fluorverbindungen des Tantals und Niobs, dass die Niobsäure ROSE's ein Gemisch von Tantal- und Niobsäure war, und dass die durch Zersetzung des weissen Chlorids mit Wasser entstehende Unterniobsäure reine Niobsäure war. Die aus grönländischem Niobit gewonnene Säure gab ein Oxyfluorid, welches in seinen Verbindungen mit Fluormetallen Isomorphismus mit den analogen Verbindungen des Wolframoxyfluorids, Titanfluorids und Zinnfluorids zeigte und auf 2 Atome mit Alkalimetall verbundenem Fluor 3 Atome Fluor enthielt, also der Formel $NbOFl_3$ entsprach. Daraus ergiebt sich die Formel Nb_2O_5 für das Niobsäureanhydrid. Aus dem Kaliumfluooxyniobat $NbOFl_3 \cdot 2KFl$ erhält man durch Behandlung mit Flusssäure des Fluorniobat $NbFl_5 \cdot 2KFl$. Wenn man die aus den Columbiten von Haddam oder Bodenmais erhaltene Säure in Fluorid überführt, so erfolgt noch neben dem Kaliumfluooxyniobat ein weniger lösliches Fluorsalz, welches sich als Kaliumfluortantalat $TaFl_5 \cdot 2KFl$, isomorph mit dem Kaliumfluoniobat, erwies. Hieraus ergiebt sich für das Tantalsäureanhydrid die analoge Formel Ta_2O_5.

Diese der Niobsäure zugeschriebene Zusammensetzung erhielt Bestätigung durch die Untersuchungen von H. ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST, welche die Dampfdichte des höchsten Niobchlorids, d. h. von ROSE's gelbem Chlorid bestimmten und diese der Formel $NbCl_5$ entsprechend fanden, während Dampfdichtebestimmung und Analyse für das ROSE'sche weisse Unterniobchlorid zur Formel $NbOCl_3$,

also Nioboxychlorid, führten. Die aus beiden Chloriden erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch.

Da Niobsäure und Tantalsäure immer zusammen vorkommen, so war es leicht begreiflich, dass ROSE's gelbes Chlorid sich als ein Gemisch von Niob- und Tantalchlorid erwies, das wegen der Aehnlichkeit der Componenten leicht als einheitliche Substanz angesprochen werden konnte. Nach den Bestimmungen DEVILLE's liegen Schmelz- und Siedepunkte beider Körper nahe bei einander:

Niobchlorid: Schmp. 194°; Siedep. 240·5°
Tantalchlorid: Schmp. 200°; Siedep. 226°.

Das Nioboxychlorid (ROSE's Unterniobchlorid) ist bei 400° flüchtig, ohne zu schmelzen.

Das Zusammenvorkommen der Niob- und Tantalsäure, sowie die Anwesenheit von Titansäure in den Niobmineralien haben noch zu zwei Irrthümern Veranlassung gegeben, insofern v. KOBELL (3) und HERRMANN (4) zwei neue Metalle, jener das Dianium, dieser das Ilmenium, deren Sauerstoffverbindungen der Niob- und Tantalsäure sehr ähnlich seien, gefunden zu haben glaubten. Neuerdings nimmt HERRMANN noch ein Metall, das Neptunium, in diesen Mineralien an. Etwa gleichzeitig mit MARIGNAC veröffentlichte indessen BLOMSTRAND (5) seine Untersuchungen über die Metalle der tantalhaltigen Mineralien und wies darin nach, dass in derselben nur die Metalle Niobium und Tantal, denen die Säuren NbO_2 und TaO_2 entsprechen, enthalten sind, und dass weder die Unterniobsäure ROSE's, noch die Diansäure v. KOBELL's, noch die Ilmensäure HERRMANN's, noch die von NORDENSKJÖLD im Euxenit angenommene Euxenitsäure existiren. BLOMSTRAND giebt den Niobiten und Tantaliten die allgemeine Formel $2MO \cdot 5RO_2$, wo R Niob oder Tantal sein kann; BLOMSTRAND hat übrigens später die Formeln von MARIGNAC angenommen. Dieselben adoptirte auch RAMMELSBERG (6) in einer ausführlichen Monographie über Niob und Tantal in POGG. Ann. 136, 177 und 362.

Darstellung. H. ROSE reducirte mit Hilfe von Natrium sein Kaliumfluoniobat, welcher Körper nach MARIGNAC sauerstoffhaltig, ein Fluoroxyniobat, ist. Das dabei erhaltene schwarze Pulver sah ROSE als metallisches Niob an. Dasselbe verwandelte sich durch Rösten in Niobsäure (7), nahm dabei aber nur 20·61—22·16% Sauerstoff auf, während das Metall 42·5% absorbiren musste. Nach DELAFONTAINE (8) hat ROSE Nioboxydul NbO dargestellt, welchem die beobachtete Gewichtszunahme beim Oxydiren entspricht.

Durch Reduction des Kaliumfluoniobats, $NbFl_5 \cdot 2KFl$, mit Natrium erhielt MARIGNAC wasserstoffhaltiges Metall. Durch Reduction mit Aluminium entsteht eine Aluminiumlegirung Nb_2Al_3. Auch die Verwendung von Zink und Natrium als Reductionsmittel hatte keinen Erfolg. Als MARIGNAC den elektrischen Strom zwischen Platinelektroden durch geschmolzenes glühendes Kaliumfluoniobat leitete, erhielt er nur etwas Platinpulver, aber kein Niobium.

BLOMSTRAND (9) reducirte dann Niobchlorid vermittelst Wasserstoff und erhielt das Metall als grauen, glänzenden Ueberzug; dasselbe enthielt aber noch Wasserstoff. In ähnlicher Weise arbeitend, erhiell ROSCOE (10) fast ganz reines Metall. Er leitete den mit Wasserstoff gemischten Dampf des Niobpentachlorids durch eine glühende Glasröhre unter sorgfältiger Vermeidung des Zutritts von Wasserdampf und Luft und erhitzte die glänzende, stahlgraue Kruste noch weiter heftig im Wasserstoffstrome. Das Metall enthielt nur noch 0·27% Wasserstoff.

Eigenschaften. Das metallische Niob ist grau, es hat bei 15° die Dichte 7·06. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Niobsäureanhydrid, Nb_2O_5. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer farblosen Flüssigkeit. Im Chlorstrom erhitzt, verbrennt es zu Niobpentachlorid.

Das Atomgewicht des Niobiums wurde von H. ROSE durch Analyse des gelben Niobchlorids bestimmt. Da die Materialien nicht rein waren, so sind die Versuchsergebnisse wenig übereinstimmend. BLOMSTRAND kam durch die Analysen des Pentachlorids zu der Zahl 95. MARIGNAC fand durch Untersuchung dieses Chlorids die Zahl 94·15. Ferner analysirte er genau das normale Kaliumfluoxyniobat, $NbOFl_3 \cdot 2KFl + H_2O$, indem das Salz mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und sowohl das Kaliumsulfat, als auch die Niobsäure gewogen wurde. Es ergab sich Nb = 93·5. Diesem Atomgewicht entsprechen auch ziemlich gut die von ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST bestimmten Dampfdichten des Niobchlorids und Nioboxychlorid.

Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen.

Niobwasserstoff, NbH, wurde von MARIGNAC bei der Reduction des Niobfluorkaliums mittelst Natriums erhalten bei Anwendung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium als Flussmittel. Die Reaction im Tiegel ist heftig; man erhitzt, bis jeder Ueberschuss an Natrium entfernt ist. Die weisse Schlacke wird zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Der unlösliche Rückstand setzt sich schliesslich nur schwer ab und lässt sich kaum filtriren. Die Masse erhält dann noch erhebliche Mengen Niobsäure und ein unlösliches saures Niobat. Man erhitzt dieselbe mit Wasser, welches etwas Fluorwasserstoff enthält. Die Flusssäure löst die Niobsäure, greift aber auch das Metall an. Man wäscht dann aus und filtrirt.

Die Wasserstoffverbindung entsteht wahrscheinlich aus einer Legierung von Niob mit Natrium, welche beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wird.

Das Wasserstoffniobium ist ein schwarzes Pulver, wenn die Reduction bei mässig hoher Temperatur stattgefunden hat, ein schwarzgraues, wenn eine hohe Temperatur geherrscht hat. Das Vol.-Gew. ist 6 bis 6·6. Salzsäure, Salpetersäure verdünnte Schwefelsäure wirken auch in der Wärme nicht auf das Hydrür ein. Heisse concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Kaliumbisulfat bringen es in Lösung. Fluorwasserstoffsäure verwandelt es unter Wasserstoffentwicklung in Fluorid. Auch siedende Kalilauge zersetzt es.

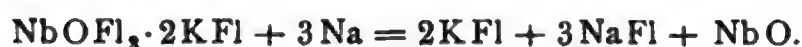
Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Hydrür leicht zu Niobsäure; schon unter 100° kann Oxydation eintreten. MARIGNAC hat in der Verbindung 0·9 bis 1·5%, einmal 1·26% Wasserstoff gefunden; der Formel NbH entsprechen 1·06%. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom verändert es sich nicht.

Niobium-Aluminium, Nb_2Al_3, entsteht nach MARIGNAC (11) bei der Reduction des Niobfluorkaliums mit Aluminium im Kohletiegel. Man behandelt den Regulus mit Salzsäure, welche überschüssiges Aluminium auflöst. Es bleibt ein graues, metallglänzendes, krystallinisches Pulver vom Vol.-Gew. 4·45 bis 4·52. Heisse Salzsäure löst dasselbe unter Wasserstoffentwicklung. Die Lösung färbt sich braun, dann grünlich braun, dunkelblau und scheidet endlich einen grauen Niederschlag aus. Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure greift den Körper beim Sieden an, indem sich schweflige Säure, ja selbst Schwefeldampf entwickelt. Flusssäure löst die Legirung zu einer braunen Flüssigkeit. Die Legirung enthält 53 bis 56% Nb und 44 bis 47% Al, was ungefähr der Formel Nb_2Al_3 entspricht.

Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel.

Nioboxydul, NbO. Als ROSE (7) Niobiumoxyfluorid (das er für Niobfluorid hielt) mittelst Natriums reducirte, erhielt er ein schwarzes, die Electricität

leitendes Pulver, das er für metallisches Niob ansah. Wahrscheinlich ist der Körper Nioboxydul, NbO.



$$NbOFl_3 \cdot 2KFl + 3Na = 2KFl + 3NaFl + NbO.$$

An der Luft erhitzt verbrennt das Pulver und erfährt eine Gewichtszunahme von 20·16 bis 22·16%. Wenn man das von MARIGNAC angegebene Atomgewicht zu Grunde legt, so verlangt das metallische Niob bei der Oxydation zu Niobpentoxyd eine Gewichtszunahme von 42·5%, das Oxydul eine solche von 21·82%. Das Volumgewicht des von ROSE erhaltenen Pulvers betrug 6·3 bis 6·67. Beim Erhitzen im Chlorstrom geht der Körper in Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, über. Salzsäure löst dieselben unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Nioboxychlorid. Aehnlich wirkt Flusssäure; Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn zu einer braunen Flüssigkeit. Beim Schmelzen mit Alkalicarbonat geht er in Niobsäure über; ebenso bei der Einwirkung siedender Alkalilösung.

DELAFONTAINE (8) betrachtet das Nioboxydul als ein dem Uranyl analoges Radical, Niobyl, welches wie jenes stabile Verbindungen bildet.

Nioboxyd, NbO_2, oder Niobtetraoxyd, Nb_2O_4, entsteht nach DELAFONTAINE (8), wenn man Niobpentoxyd im Wasserstoffstrom einer heftigen Weissgluth aussetzt. H. ROSE (12) hatte, mit einem Gemisch von Tantal- und Niobpentoxyd arbeitend, unter gleichen Verhältnissen nur eine geringe Gewichtsabnahme beobachtet. Schwarzes Pulver mit bläulichem Reflex, welches bei Rothgluth an der Luft zu Niobpentoxyd verbrennt, unlöslich in Wasser und Säuren.

Nioboxyduloxyd, Nb_3O_5 oder $NbO \cdot Nb_2O_4$. Wenn man eine salzsaure Lösung von Niobsäure mit Zink behandelt, so färbt sich dieselbe blau, ähnlich wie Wolframsäure. Die Färbung wird bald grünlich, dann braun, und aus der Lösung scheiden sich braune Flocken von Nioboxyduloxyd ab. Tantalhaltige Niobsäure wird nicht durch Zink reducirt, und auch reine Niobsäure zeigt nicht immer das gleiche Verhalten, da die Concentration der Salzsäure von Bedeutung ist. Wenn man Niobsäure mit Salzsäure kocht und die Flüssigkeit filtrirt, so erhält man ein stark saures Filtrat, welches nur wenig Niobsäure enthält. Zink färbt dasselbe braun und ruft eine braune Fällung hervor. Der Rückstand löst sich aber fast vollständig in Wasser, und die Lösung wird durch Zink blau gefärbt und giebt sodann einen blauen Niederschlag von Nioboxyduloxyd (MARIGNAC) (13). Zuerst hat WÖHLER (14) die Reduction von Niobsäure durch Zink beobachtet.

Niobsäure, Niobpentoxyd, Niobsäureanhydrid, Nb_2O_5. Dieser Körper ist die Unterniobsäure ROSE's (4), welche er durch Zersetzung von Nioboxychlorid (Unterniobchlorid ROSE's) mit Wasser erhielt.

Die Niobsäure ist in den Columbiten, Niobiten u. s. w. mit Eisen, Mangan, Kalk, Yttererde, Ceroxyd verbunden und kommt zusammen mit Tantalsäure, Titansäure, Wolframsäure und Zinnsäure vor.

Zur Darstellung benutzt man am besten den Columbit von Grönland. Man schmilzt das feingepulverte Mineral mit der dreifachen Menge Kaliumbisulfat zusammen und kocht die Schmelze mit Wasser aus, wobei sich die Sulfate von Kalium, Eisen und Mangan auflösen. Der Rückstand wird mit gelbem Schwefelammonium behandelt, welches Schwefelzinn und Schwefelwolfram auflöst. Nach dem Auswaschen wird der Rückstand mit Salzsäure digerirt, welche Schwefeleisen entfernt. Das nun weisse Metallsäuregemenge wird in Flusssäure gelöst. Die Lösung versetzt man mit Fluorwasserstoffkalium, $KHFl_2$ (0·25 Thle. auf 1 Thl. Säure) und dampft ein, bis 1 Grm. Säuren etwa in 7 Cbcm. enthalten sind. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln

von Kaliumtantalfluorid aus, die man mit Wasser auswäscht, bis das Filtrat durch Galläpfeltinctur nicht mehr zinnoberroth, sondern schwefelgelb gefällt wird. Das Filtrat giebt bei weiterem Eindampfen unter Zusatz von Fluorwasserstoffkalium noch mehr Kaliumtantalfluorid, bis schliesslich Blätter von Kaliumnioboxyfluorid auskrystallisiren. Letzteres wird mit Schwefelsäure in einer Platinschale erwärmt, bis alle Fluorwasserstoffsäure verschwunden ist. Man kocht dann mit viel Wasser aus. Allmählich scheidet sich ein weisser Niederschlag von Niobsäure aus, welcher abfiltrirt, getrocknet und geglüht wird. Die Säure enthält, trotz sorgfältigen Auswaschens, immer etwas Alkali. Dies kann man vermeiden, wenn man vom Ammoniumnioboxyfluorid ausgeht.

Eine sehr reine Säure (Hydrat) erhält man durch Zersetzung von Nioboxychlorid mit Wasser. Allerdings scheidet sich dabei nur ein Theil Niobsäure aus, während ziemlich viel in der entstandenen Salzsäure gelöst bleibt. Man versetzt mit Ammoniak, erwärmt die Lösung gelinde, bis das überschüssige Ammoniak völlig verflüchtigt ist, und sammelt die sehr voluminöse Niobsäure auf dem Filter, welche man auswäscht, bis das Waschwasser nicht mehr durch Silbernitrat getrübt wird.

Das aus der Bisulfatschmelze durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Niobsäurehydrat ist ein dichtes, weisses Pulver, das durch Zersetzung eines Alkaliniobats mit Schwefelsäure erhaltene ist weiss und gelatinös, das durch Zersetzung des Oxychlorids mit Wasser gebildete ist sehr voluminös, weiss und bildet beim Trocknen unter starker Zusammenziehung hornartige Krusten.

Die Niobsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit Salzsäure geht indessen nur sehr wenig in Lösung, der abfiltrirte Rückstand ist in concentrirter Salzsäure unlöslich, leicht löslich in Wasser.

Wenn man die durch Zersetzung des Oxychlorids mit Wasser erhaltene saure Lösung der Dialyse unterwirft, so erhält man bald eine Lösung, welche keine Spur Salzsäure mehr enthält. In derselben befindet sich colloidale Niobsäure, welche sich als Coagulum ausscheidet, wenn man die Lösung eines Salzes hinzufügt.

Beim Erhitzen wird das Niobpentoxyd gelb und beim Erkalten wieder weiss. Das Volumgewicht des geglühten Pentoxyds ist 4·37 bis 4·46, wenn die Säure aus der Alkalibisulfatschmelze dargestellt worden ist; dass durch Glühen von Ammoniumnioboxyfluorid dargestellte hat die Dichtigkeit 4·51 bis 4·53 (MARIGNAC) (2).

Beim Glühen der aus dem Oxychlorid dargestellten oder der durch Schwefelsäure aus einem Alkaliniobat gefällten Säure tritt eine Lichterscheinung auf, was mit der aus der Bisulfatschmelze erhaltenen Säure nicht der Fall ist.

NORDENSKJÖLD (15) hat das Niobpentoxyd in krystallisirtem Zustande erhalten durch Lösen desselben in schmelzendem Borax und Erhitzen der Masse auf die Temperatur des Porzellanofens. Die Krystalle waren mikroskopische, flache, rechtwinklige Tafeln, welche indess optisch activ sind und wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören. EBELMEN (16) hat in gleicher Weise rhombische, optisch zweiachsige Krystalle erhalten. Indessen scheinen diese Oxyde tantalhaltig gewesen zu sein.

ST. CLAIRE-DEVILLE hat durch starkes Erhitzen der aus dem Oxychlorid dargestellten Säure im Chlorwasserstoffstrom äusserst feine, farblose Prismen erhalten, deren Winkelmessung nicht ausführbar war.

Die durch Fällung mit Wasser aus der Bisulfatschmelze erhaltene Niobsäure hält immer etwas Schwefelsäure zurück, die selbst durch anhaltendes Glühen nur schwer zu entfernen ist. Vielleicht liegt hier eine chemische Verbindung, ein schwefelsaures Niobpentoxyd, vor.

Wenn man die aus der Bisulfatschmelze gewonnene Säure in Salzsäure löst und die Lösung mit Ammoniak fällt, so erhält man nach SANTESSON eine flockige Säure, welche, bei 100° getrocknet, 8·04 bis 8·41 § Wasser enthält. Dies ent-

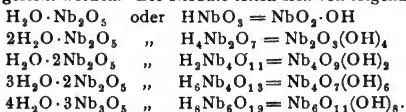
spricht der Formel $3Nb_2O_5 + 4H_2O$ (oder $Nb_6O_{11}(OH)_8$). Der aus Natriumniobatlösung mit Schwefelsäure gefällte Niederschlag hat, bei 100° getrocknet, nach Birger-Santesson (17) die Zusammensetzung $Nb_2O_5 + 7H_2O$.

Concentrirte Schwefelsäure löst Niobsäurehydrat, welches auf Zusatz von viel Wasser in voluminösen weissen Flocken wieder ausfällt. Dieselben enthalten stets Schwefelsäure. Kochende Salzsäure löst nur Spuren Niobsäure, der Rückstand lösst sich leicht in Wasser, und diese Lösung wird durch Schwefelsäure beim Kochen wieder gefällt. Fluorwasserstoffsäure löst Niobsäure schon in der Kälte. Kalilauge löst die Niobsäure leicht; Natronlauge bewirkt keine Lösung, verwandelt die Säure aber doch in Alkalisalz, denn wenn man die Alkalilösung abzieht, so löst sich die amorphe Masse in reinem Wasser auf.

Stark geglühte Niobsäure ist unlöslich in Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure und nur langsam löslich in schmelzendem Kalium- oder Ammoniumbisulfat. Aus der in Wasser gelösten Schmelze scheidet sich die Säure in voluminösen, weissen Massen aus, wenn man Ammoniumbisulfat angewendet hatte, oder in Form eines amorphen Pulvers, wenn die Aufschliessung in höherer Temperatur mittelst Kaliumbisulfats stattgefunden hatte. Die geglühte Säure löst sich auch in schmelzenden Alkalihydraten und -carbonaten, nicht in deren Lösungen.

Wasserstoff reducirt Niobpentoxyd bei lebhaftem Glühen zu schwarzem Niobtetraoxyd Nb_2O_4. Schwefelwasserstoff, ebenso Schwefelkohlenstoff, bilden damit bei Weissgluth ein Oxysulfid, Ammoniakgas erzeugt bei hoher Temperatur ein Nitrid. Chlor, Brom, Jod sind ohne Einwirkung. Beim Erhitzen eines Gemisches von Niobpentoxyd und Kohle im Chlor- oder Bromstrome entstehen Niobpentachlorid, $NbCl_5$, bezw. -bromid, und Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, bezw. -oxybromid.

Niobate. Die niobsauren Salze der Alkalien sind allein wasserlöslich. Die übrigen Salze sind auf nassem Wege durch doppelte Zersetzung oder auf trockenem Wege durch Erhitzen von Niobpentoxyd oder Alkaliniobat mit einem Chlorid oder Fluorid dargestellt worden. Die Niobate leiten sich von folgenden Säuren ab:



$H_2O \cdot Nb_2O_5$ oder $HNbO_3 = NbO_2 \cdot OH$
$2H_2O \cdot Nb_2O_5$ „ $H_4Nb_2O_7 = Nb_2O_3(OH)_4$
$H_2O \cdot 2Nb_2O_5$ „ $H_2Nb_4O_{11} = Nb_4O_9(OH)_2$
$3H_2O \cdot 2Nb_2O_5$ „ $H_6Nb_4O_{13} = Nb_4O_7(OH)_6$
$4H_2O \cdot 3Nb_3O_5$ „ $H_8Nb_6O_{19} = Nb_6O_{11}(OH)_8$.

Kaliumniobate. Diese Salze sind von Marignac genau untersucht worden. H. Rose hatte wegen Unreinheit des Ausgangsmaterials kein krystallisirtes Kaliumniobat erhalten können.

1) Kaliumhexaniobat, $K_8Nb_6O_{19} + 16\ H_2O$. Zu seiner Darstellung schmilzt man Niobpentoxyd mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Kaliumcarbonat zusammen, löst die Schmelze ln Wasser und dampft die Lösung im Vacuum ein, bis sich grosse, glänzende, monokline Prismen ausscheiden. Dieselben verwittern an der Luft und schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Beim Glühen wird das wasserfreie Salz gelb, schmilzt aber nicht. Das nach dem Erkalten wieder weisse Salz löst sich nicht mehr völlig im Wasser. Bei 100° verliert es 14·5 § Wasser ($12H_2O$) und löst sich alsdann wieder völlig im Wasser Kohlensäure fällt aus der Lösung ein saures Salz.

2) $(2K_8Nb_6O_{19})Nb_2O_5 + 32H_2O$. Dies saure Salz scheidet sich in quadratischen Octaëdern aus, wenn die Lösung des vorhergehenden langsam verdampft wird. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen.

3) Kaliumtetraniobat, $K_6Nb_4O_{13} + 13H_2O$, entsteht, wenn man zu der

Lösung eines der obigen Salze Kalilauge setzt und langsam eindampft. Die ausgeschiedenen rhombischen Pyramiden verwittern rasch an der Luft.

4) Saures Kaliumhexaniobat, $K_2H_6Nb_6O_{19} + 2H_2O$. Wenn man die Lösung eines Kaliumniobiumoxyfluorids mit Kaliumbicarbonat kocht, so scheidet sich fast sämmtliche Niobsäure als Kaliumsalz in Form eines unlöslichen Pulvers aus, welches, bei 100° getrocknet, die angegebene Zusammensetzung zeigt.

5) Kaliumtetraniobat, $2K_2Nb_4O_{11} + 11H_2O$, wurde von Birger-Santesson (17) durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Niobpentoxyd und Kaliumcarbonat und Auslaugen der Masse als krystallinischer Rückstand erhalten.

6) Kaliumbiniobat, Kaliumpyroniobat, $K_4Nb_2O_7 + 11H_2O$, entsteht, wenn man das vorhergehende Salz mit einem grossen Ueberschuss von Potasche schmilzt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleibt es unlöslich zurück (Santesson).

7) Kaliummetaniobat, $KNbO_3$. Niobpentoxyd löst sich beim Glühen in Fluorcalcium. Wenn man die krystallinische Masse mit Kaliumcarbonat, 1 Mol. auf 1 Mol. Niobsäure, zusammenschmilzt, so findet man nach dem Erkalten auf der Oberfläche der Schmelze schöne, rechtwinklige Tafeln. Durch andauernde Behandlung mit siedender, verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie nicht angegriffen werden, zeigen sie obige Zusammensetzung. Sie lösen sich ohne Rückstand im Wasser (Joly) (18).

8) Ein Kaliumoctoniobat, $K_6Nb_8O_{23}$ oder $(NbO)_8O_9(OK)_6$, entsteht nach Joly, wenn Niobpentoxyd mit dem doppelten Gewicht Kaliumsulfat mehrere Stunden lang stark geglüht wird. Beim Auswaschen bleibt das Salz in dünnen Blättchen zurück.

Natriummetaniobat, $2NaNbO_3 + 5H_2O$. Die von Rose beschriebenen krystallisirten Natriumniobate waren von wechselnder Zusammensetzung, da sie auch Tantalsäure enthielten. Marignac hat ein deutlich krystallisirtes Natriumsalz nicht erhalten. Das Mononiobat von obiger Formel entsteht indess nach Joly (18), wenn man reines Niobpentoxyd mit dem dreifachen Gewicht Natriumcarbonat zusammenschmilzt. Die Schmelze lässt man einige Zeit mit wenig kaltem Wasser in Berührung, welches nur das überschüssige Natriumcarbonat auflöst. Den Rückstand löst man in siedendem Wasser; beim Erkalten krystallisiren aus der Lösung rhombische Prismen.

Birger-Santesson (17) hat dies Niobat durch Kochen von Natronlauge mit Niobsäure dargestellt, wobei das Salz als unlösliche Masse zurückbleibt. Das Salz ist in Wasser wenig, in Natron- oder Sodalösung nicht löslich. Kohlensäure fällt aus der Lösung einen gelatinösen Niederschlag, wahrscheinlich $Na_2O \cdot 4Nb_2O_5 + H_2O$ oder $(NaO)_2(HO)_2 \cdot O_{10} \cdot (NbO)_8$.

Saures Natriumhexaniobat, $Na_4H_4Nb_6O_{19} + 7H_2O$, entsteht nach Santesson durch Schmelzen von Niobpentoxyd mit Aetznatron; es bleibt bei Behandlung der Schmelze mit Wasser als unlösliche amorphe Masse zurück.

Kalium-Natriumhexaniobat, $K_6Na_2Nb_6O_{19} + 9H_2O$, fällt als weisser, pulverförmiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man die Lösung eines Kaliumniobats mit Natron versetzt.

Calciumpyroniobat, $Ca_2Nb_2O_7$, wird durch Schmelzen von Niobpentoxyd mit einem grossen Ueberschuss frisch geschmolzenem Chlorcalcium bei starker Weissgluth und Auslaugen der erkalteten Schmelze mit angesäuertem Wasser erhalten. Das Salz bildet kleine, sehr glänzende, farblose Prismen (Joly).

Calciummetaniobat, $Ca(NbO_3)_2$, ist von Joly durch Erhitzen der fol-

genden Mischung in Platintiegeln dargestellt worden: 7 Thle. Niobpentoxyd, 2 Thle. Fluorcalcium, geschmolzenes Chlorkalium im Ueberschuss. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleiben sehr dünne, leicht rosa gefärbte Nadeln des Niobats zurück.

Magnesiumniobat, $Mg_2Nb_2O_7 \cdot 2MgO$, ist durch Zusammenschmelzen von Niobpentoxyd und geschmolzenem Chlormagnesium bei starker Weissgluth dargestellt worden. Grosse farblose oder schwach gelbe hexagonale Tafeln, die dem Glimmer sehr ähnlich sind. Vol.-Gew. 4·37 (JOLY).

Das Salz $Mg_2Nb_2O_7 \cdot MgO$ begleitet oft die Krystalle des vorigen; es bildet kleine, flache, farblose Prismen.

Auch das neutrale Magnesiumpyroniobat $Mg_2Nb_2O_7$ wurde von JOLY bei der erwähnten Schmelzoperation in Form sehr kleiner rhombischer Prismen erhalten.

Manganmetaniobat, $Mn(Nb_2O_3)_2$, entsteht durch heftiges Glühen von 1 Thl. Niobpentoxyd, 1 Thl. Manganchlorür und geschmolzenem Chlorkalium im Ueberschuss. Es bildet rosafarbige, durchsichtige, rhombische Prismen vom Vol.-Gew. 4·94 (JOLY).

Ein Ferroniobat kann nach JOLY nur schwierig durch starkes Glühen von 3 Thln. Niobpentoxyd, 2 Thln. Eisenfluorür und überschüssigem Chlorkalium in Form stahlgrauer Prismen, meist gemischt mit krystallisirtem Niobpentoxyd, erhalten werden. Die Gegenwart von Mangan scheint die Bildung deutlicher Krystalle zu erleichtern. Durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Thln. Niobpentoxyd, 4 Thln. Eisenfluorür und 2 Thln. Manganfluorür erhält man kleine, schwarze, sehr glänzende Krystalle vom Vol.-Gew. 5·24, die ein Ferromanganniobat darstellen und in ihren Eigenschaften mit dem natürlichen grönländischen Niobit übereinstimmen.

Die Niobate von Kupfer, Silber und Quecksilber beschreibt H. ROSE, der sie als Niederschläge aus den Lösungen von Natriumniobat und entsprechenden Salzen gefällt hat. Das Kupfersalz ist ein hellgrüner gelatinöser Niederschlag, das Silbersalz ist gelblich und wird beim Trocknen braun und bei 100° schwarz, das Quecksilbersalz ist hellgelb und wird beim Trocknen grünlich, dann roth.

Verbindungen mit Schwefel.

Auf nassem Wege durch Anwendung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali bildet sich kein Sulfid des Niobs. H. ROSE leitete Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Niobpentoxyd und erhielt ein schwarzes Pulver, das beim Glühen an der Luft in Niobpentoxyd überging. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Nioboxychlorid oder Natriumniobat im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt. Es entsteht aber nicht ein Sulfid, wie ROSE meinte, sondern Nioboxysulfid, Nb_2OS_3 [DELAFONTAINE (8)]. Die von RAMMELSBERG vorgeschlagene Formel $Nb_2O_2S_2$ entspricht weniger gut dem analytischen Befunde.

Verbindungen mit den Halogenen.

Niobtrichlorid, $NbCl_3$, wird nach ROSCOE (10) gebildet, wenn man die Dämpfe des Niobpentachlorid langsam durch eine rothglühende Glasröhre leitet. Es scheidet sich auf den Wänden der Röhre als schwarze, metallglänzende Schicht ab, welche dem Jod ähnlich sieht. Es ist nicht flüchtig und nicht zerfliesslich, wird von Wasser oder Ammoniak nicht zersetzt, von Salpetersäure aber leicht in Niobsäure und Chlorwasserstoff umgewandelt. An der Luft erhitzt,

giebt es weisse Dämpfe aus. Beim Erhitzen desselben mit Kohlensäure entstehen Kohlenoxyd und weisses Nioboxychlorid. Diese merkwürige Zersetzung zeigt, dass der Versuch, Nioboxychlorid durch Erhitzen mit Kohle im Kohlensäurestrom zu Trichlorid zu reduciren, vergeblich sein musste. Wenn man dabei die Kohlensäure durch Chlor ersetzt, so entsteht Niobpentachlorid.

Ein violetbraunes Niobchlorür, das DEVILLE und TROOST durch Leiten der Dämpfe von Nioboxychlorid über Magnesiumdraht erhalten haben, ist wohl identisch mit dem Trichlorid von ROSCOE.

Niobpentachlorid, $NbCl_5$. Wenn man ein Gemisch von Niobpentoxyd und Kohle im Chlorstrom stark glüht, so entsteht wesentlich Niobpentachlorid neben etwas Nioboxychlorid. Man mischt das Anhydrid mit einem grossen Ueberschuss an Kohle und glüht das Gemenge erst für sich, bevor man dasselbe in eine stellenweise verengte Glasröhre füllt. Man erhitzt die Masse erst mässig im Kohsensäurestrom, um jede Spur Feuchtigkeit zu vertreiaen. Nach dem Erkalten lässt man Chlor ein, und wenn Luft und Kohlensäure völlig ausgetrieben sind, erhitzt man zum Glühen. Das in den Erweiterungen der Röhre angesammelte Chlorid wird im Chlorstrome destillirt, wodurch es von dem weniger flüchtigen Oxychlorid getrennt werden kann. Da die Chloride sehr voluminiös sind, kann man nur mit geringer Menge Substanz in grossen Röhren operiren.

Das Niobchlorid schmilzt bei 194° und siedet bei 240° [DEVILLE und TROOST (20)]. Die Dampfdichte wurde von diesen Chemikern bei 360° zu 9·6 gefunden. Die Formel Nb_2Cl_5 verlangt 9.38. Der Dampf des Chlorids ist gelb. Wasserstoff reducirt den Chloriddampf in der Glühhitze zu metallischem Niobium (BLOMSTRAND, ROSCOE). Mit Wasser zersetzt sich das Niobchlorid zu Salzsäure und Niobsäure, welche zum Theil in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. An der Luft stösst das Chlorid Salzsäuredämpfe aus. Concentrirte Salzsäure löst in der Kälte Niobchlorid. Wird Zink in diese Lösung der Niobsäure gebracht, so tritt Blaufärbung ein. Schwefelsäure löst Niobchlorid klar auf, indem Salzsäure frei wird. Beim Verdünnen und Erwärmen der Lösung scheidet sich aber die entstandene Niobsäure aus. Auch Alkohol löst das Chlorid. Beim Destilliren der Lösung entweichen Chloraethyl und Chlorwasserstoff, und es bleibt eine in Wasser lösliche syrupöse Masse zurück, wahrscheinlich ein Aether der Niobsäure. Beim Erhitzender wässrigen Lösung scheidet sich Niobsäure aus.

Nioboxychlorid, $NbOCl_3$. Dieser Körper ist von H. ROSE als das Chlorid der Unterniobsäure beschrieben, BLOMSTRAND (5) fand, dass der Körper sauerstoffhaltig sei, und durch die Arbeiten von MARIGNAC, sowie DEVILLE und TROOST wurde seine Zusammensetzung festgestellt.

Man erhält, wie angegeben, das Oxychlorid immer bei der Darstellung des Niobchlorids, und zwar in um so grösserer Menge, je mehr Niobpentoxyd und je weniger Kohle in dem mit Chlor zu behandelnden Gemisch enthalten ist. ST. CLAIRE-DEVILLE und TROOST haben es dadurch hergestellt, dass sie über Niobpentoxyd, das sich in einer von Kohlensäure durchströmten glühenden Röhre befand, Dämpfe von Niobpentachlorid leiteten.



$$Nb_2O_5 + 3NbCl_5 = 5NbOCl_3.$$

Das Nioboxychlorid ist eine weisse, seidenglänzende, strahlige Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich gegen 400° verflüchtigt. Die Dampfdichte desselben ist bei etwa 440° (im Schwefeldampf) 7·87; bei etwa 810° (im Cadmiumdampf) 7·89; der Formel $NbOCl_3$ entspricht die Zahl 7·47 (DEVILLE und TROOST).

Wenn man den Dampf im Kohlensäurestrom stark erhitzt, so bildet sich

Niobpentachlorid und Niobpentoxyd. Noch leichter vollzieht sich diese Reaction im Wasserstoffstrom, wobei sich auch Reductionsproducte des Niobpentoxyd bilden (BLOMSTRAND).

Mit Wasser zersetzt es sich, indem amorphe Niobsäure und Salzsäure entstehen. In Alhohol ist es löslich. Mit Schwefelsäure bildet es eine trübe Flüssigkeit, die beim Erhitzen klar wird. Auf Zuzatz von Wasser und beim Sieden fällt Niobsäure aus.

Niobpentabromid, $NbBr_5$, entsteht analog dem Chlorid, wenn man im Kohlensäurestrom Bromdampf auf das glühende Gemisch von Niobpentoxyd und Kohle einwirken lässt. Es ist eine purpurrothe Masse, die in der Hitze gelb wird und sich verflüchtigt [H. ROSE (28)].

Zugleich bildet sich, besonders bei Ueberschuss von Kohle, Nioboxybromid, $NbOBr_3$, ein krystallinischer, sehr voluminöser, gelblicher Körper. welcher, ohne zu schmelzen, sublimirt und beim Erhitzen in einer Kohlensäure-Atmosphäre in Niobpentoxyd umgewandelt wird. Wasser zersetzt sowohl das Niobbromid, als auch das Oxybromid.

Niobfluorid. Fluorwasserstoffsäure löst Niobsäure leicht bei gewöhnlicher Temperatur auf, schwieriger das geglühte Niobpentoxyd. Wenn man die Lösung verdampft, erhält man das Fluorid nicht in krystallisirtem Zustande; beim Erhitzen des Rückstandes entweichen weisse Dämpfe, und es bleibt Niobpentoxyd zurück. Die Lösung giebt mit den Alkalifluoriden zahlreiche Fluordoppelsalze.

Nioboxyfluorid, $NbOFl_3$, ist von JOLY durch heftiges Glühen eines Gemisches von Niobpentoxyd mit einem starken Ueberschuss von Flusspath im Chlorwasserstoffstrom dargestellt worden. Die kleinen, polarisirtes Licht drehenden Krystalle gleichen sehr dem Zirconfluorid.

Die Alkalinioboxyfluoride oder Alkalifluoroxyniobate sind von MARIGNAC (2) (13) eingehend untersucht worden. Die von ROSE dargestellten Doppelfluoride enthielten Fluortantalate.

Normales Kaliumfluoroxyniobat, $NbOFl_3 \cdot (KFl)_2 + H_2O$, wird aus den gemischten Lösungen von Niobpentoxyd in Flusssäure und Fluorkalium gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet es sich in so feinen Blättchen aus, dass die Flüssigkeit zu gelatiniren scheint. Nach dem Trocknen sehen die Krysalle aus wie Talk. Bei der Krystallisation in Gegenwart eines kleinen Ueberschusses von Flusssäure entstehen monokline Täfelchen, welche mit Kaliumwolframoxyfluorid und Kaliumtitanoxyfluorid isomorph sind. Das Salz verliert sein Kystallwasser bei 100°. Beim Glühen schmiltzt es. Es löst sich in dem 12- bis 13fachen Gewicht Wasser bei 17 bis 21°; in heissem Wasser ist es sehr löslich.

Trikaliumfluoroxyniobat, $NbOFl_3(KFl)_3$, entsteht, wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit einem Ueberschuss von Fluorkalium versetzt. Es bildet würfelförmige Krystalle, die aber nicht dem regulären System angehören. Wird das Salz in warmem Wasser gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das normale Fluoroxyniobat aus.

Saures Trikaliumfluoroxyniobat, $NbOFl_3(KFl)_3 \cdot HFl$, bildet sich bei Gegenwart eines Ueberschusses von Fluorkalium und Fluorwasserstoff. Es bildet nadelförmige Krystalle.

Pentakaliumfluoroxytriniobat $(NbOFl_3)_3(KFl)_5 + H_2O$. Wenn man der Lösung von Niobpentoxyd in Flusssäure weniger als zwei Moleküle Fluorkalium zusetzt, so scheidet sich beim Eindampfen zuerst das normale Salz aus, worauf

bei weiterem Verdampfen der Mutterlauge das obige Salz in hexagonalen Prismen auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge von dieser Krystallisation fallen, besonders wenn der Ueberschuss an Niobfluorid ein beträchtlicher war, schräge, fast rechtwinklige Prismen des Salzes $(NbOFl_3)_3 \cdot (KFl)_4 + 2H_2O$ aus.

Werden die vorhergehenden Salze wieder aufgelöst, so scheidet sich beim Eindampfen der Lösung zunächst stets das normale Salz aus.

Ammoniumfluoroxyniobat, $NbOFl_3 \cdot (NH_4Fl)_2$, entsteht wie das entsprechende Kaliumsalz. Die Krystalle bilden leicht lösliche rhonbische Prismen, isomorph dem Ammoniumwolframoxyfluorid. Beim oxydirenden Glühen derselben hinterbleibt Niobpentoxyd.

Das Salz $NbOFl_3 \cdot (NH_4Fl)_4$ bildet cubische und octaëdrische Krystalle des regulären Systems, isomorph dem Ammoniumzirkonoxyfluorid. Das Salz bildet sich auch, wenn man Niobsäurehydrat in einer concentrirten Lösung von Fluorammonium löst (Joly).

Dss Salz $(NbOFl_3)_3(NH_4Fl)_5 + H_2O$ krystallisirt hexagonal, gleicht übrigens dem entsprechenden Kaliumsalze und bildet sich wie dieses, wenn ein Ueberschuss von Niobfluorid angewendet wurde. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation derselben erhält man das rectanguläre Fluoxyniobat $(NbOFl_3) \cdot NH_4Fl$.

Die Natriumfluoxyniobate krystallisiren schlecht. Beim Eindampfen der Lösungen scheiden sich krystallinische Krusten aus, die aus mehreren verschiedenen Salzen bestehen.

Kupferfluoxyniobat, $NaOFl_3 \cdot CuFl_2 + 2H_2O$, bildet äusserst lösliche, blaue, rhombische Prismen.

Die Fluoniobate entstehen, wenn man die obigen Fluoxyniobate in Flusssäure auflöst, oder wenn man Niobsäurehydrat in einem grossen Ueberschuss von Flusssäure löst und die Lösung mit einem Metallcarbonat versetzt. Sie sind von Marignac (13), sowie von Birger-Santenson (17) untersucht worden.

Kaliumfluoniobat, $NbFl_5 \cdot (KFl)_2$, bildet kleine Krystallnadeln, die von heissem Wasser zersetzt werden, indem normales Kaliumfluoxyniobat auskrystallisirt und eine stark saure Mutterlauge zurückbleibt.

Ammoniumfluonibat bildet sich nicht so leicht wie das Kaliumsalz. Wenn man normales Ammoniumfluoroxyniobat in der Wärme in Flusssäure löst, so scheiden sich beim Erkalten Gruppen sehr feiner Prismen aus, die nach Marignac $NbFl_5 \cdot (NH_4Fl)_2 + NbOFl_3 \cdot NH_4Fl$ zusammengesetzt sind.

Manganfluoniobat, $(NbFl_5)_3 \cdot (MnFl_2)_5 \cdot (HFl)_5 + 13H_2O$, entsteht durch Auflösen von Mangancarbonat und Niobsäure in concentrirter Flusssäure, bildet grosse rosafarbene Prismen, die an der Luft Fluorwasserstoff verlieren (Santesson).

Kobaltfluorniobat, $(NbFl_5)_3(CoFl_2)_5(HFl)_5 + 28H_2O$, dunkelrothe Prismen.

Nickelfluoniobat, $(NbFl_5)_3(NiFl_2)_5(HFl)_5 + 28H_2O$, kurze dunkelgrüne Prismen. Ein zweites Salz $(NbFl_5)_2(NiFl_2)_3(HFl)_4 + 19H_2O$, scheidet sich beim Lösen der äquivalenten Menge Nickelcarbonat und Niobsäure in Flusssäure in feinen, grünlichen Nadeln aus, welche in Wasser unlöslich sind und von siedendem Wasser zersetzt werden (Santesson).

Eisenfluoniobat, $(NbFl_5)_2(FeFl_2)_3 + 19H_2O$, bildet gelblich grüne Prismen.

Kupferfluoniobat, $(NbFl_5)_2(CuFl_2)_4 \cdot HFl + 18H_2O$, grosse, dunkelblaue Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden.

Niob und Stickstoff.

Niobchlorid absorbirt, wie H. Rose bereits angegeben hat, Ammoniak, und beim Erhitzen der Masse entweicht Salmiak, indem ein schwarzes Pulver zurückbleibt, welches stickstoffhaltig ist. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Glüherscheinung. Mit Kalilauge erhitzt,

entwickelt es Ammoniak. Salpetersäure greift es nicht an; es löst sich nur in Fluorwasserstoffsäure. Die Zusammensetzung ist NbN.

Wenn Niobpentoxyd in Ammoniak auf Weissgluth erhitzt wird, so verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs als Wasser, und es hinterbleibt ein schwarzes, stickstoffhaltiges Pulver. Es ist dies wahrscheinlich ein Gemisch von Stickstoffniob und Niobpentoxyd, denn DEVILLE sowohl, als auch JOLY constatirten bei der Reaction einen grösseren Gewichtsverlust, als ihn ROSE angegeben hat.

Niobstickstoffcarbid. Als ST. CLAIRE DEVILLE (22) Niobpentoxyd durch ein Gemisch von Soda und Kohle im Kohlentiegel bei 1200° zu reduciren versuchte, bemerkte er die Bildung einer Krystallmasse, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelte. Der Stickstoff ist, ähnlich wie es beim Titan geschieht, aus der Luft genommen. Nach JOLY ist dieser Körper kein Stickstoffniob, sondern ein Stickstoff-Kohlenstoff-Niob oder ein Gemisch von Stickstoffniob NbN und Niobcarbid NbC. Bei der Temperatur des schmelzenden Nickels hat JOLY (18) aus einem Gemisch von 4 Thln. Niobpentoxyd, 1 Thl. Zuckerkohle und 1 Thl. Natriumcarbonat lange glänzende violette Nadeln von der Zusammensetzung NbC erhalten.

Analytisches Verhalten.

In der Lösung der Alkaliniobate erzeugt Schwefelsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag von Niobsäure.

Salzsäure fällt einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der im Ueberschuss der Säure, selbst beim Kochen, unlöslich ist, aber nach dem Filtriren der Lösung in Wasser sich auflöst, ebenso in Kalilauge (Unterschied von Tantalsäure).

Salpetersäure, sowie Essigsäure geben in der Wärme einen im Ueberschuss der Säure unlöslichen Niederschlag. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure fällen die Niobsäure nicht aus der alkalischen Lösung.

Galläpfeltinctur oder Gerbsäure ruft in der angesäuerten Lösung einen orangerothen Niederschlag hervor. Weinsäure oder Citronensäure darf dabei nicht zugegen sein.

Wird die Niobatlösung mit Ferrocyankalium versetzt und dann angesäuert, so entsteht eine tiefblaue Fällung.

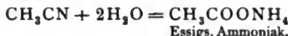
Die Niobate lösen sich in heisser Schwefelsäure. Wenn man die Lösung mit viel Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, so fällt Niobsäure aus. Die Lösung in Salzsäure färbt sich mit Zink blau, dann braun.

Zur Bestimmung und Trennung des Niobs benutzt man den von RAMMELSBERG (6) empfohlenen Weg zur Analyse der Tantalite und Columbite. Das durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Ausziehen mit Wasser erhaltene Gemenge der Oxyde wird mit Schwefel und Soda geschmolzen. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser gehen Zinnsulfid und Wolframsulfid in Lösung. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um Eisen zu entfernen, und wird dann wieder mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Durch Kochen der Schmelze mit Wasser bringt man etwa noch vorhandenes Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Zinn in Lösung. Die so gereinigten Oxyde werden dann mit Fluorkalium geschmolzen, die Masse wird mit viel Wasser digerirt und unter Zusatz von Flusssäure zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt bei tantalreichen Verbindungen ein grosser Theil des Fluotantalats aus. Durch Filtriren, Eindampfen des Filtrats auf zwei Drittel und längeres Stehen der Flüssigkeit in der Kälte scheidet sich der Rest aus. Das niobhaltige Filtrat wird nun mit Schwefelsäure verdamft, der Rückstand geglüht, mit Wasser ausgewaschen und nochmals geglüht. Das so erhaltene Niobpentoxyd kann noch titanhaltig sein. Um das Titan zu bestimmen, löst man eine andere Menge des Fluordoppelsalzes in Salzsäure, reducirt die Titanverbindung mit Zink und bestimmt ihre Menge dann durch Titriren mit Kaliumpermanganat.

R. BIEDERMANN.

Nitrile und Isonitrile*) sind Verbindungen, welche die Cyangruppe, CN, enthalten. Während jedoch bei den Nitrilen diese Gruppe mit Hilfe des Kohlenstoffatoms an den Rest des Moleküls gebunden ist, so wird die Verkettung bei den Isonitrilen durch das Stickstoffatom bewirkt.

Ist z. B. X ein einwerthig fungirendes Radicat, so ist $X - C \equiv N$ ein Nitril. Man benennt die Nitrile nach den Säuren, in welche sie durch Wasseraufnahme übergehen und aus deren Ammoniaksalzen sie umgekehrt durch Wasserabspaltung entstehen können. So geht z. B. das Acetonitril durch Wasseraddition in Essigsäure über und kann umgekehrt aus essigsaurem Ammoniak durch Wasserentziehung gewonnen werden:



$$CH_3CN + 2H_2O = \underset{\text{Essigs. Ammoniak.}}{CH_3COONH_4}$$



$$CH_3COONH_4 - 2H_2O = CH_3CN.$$

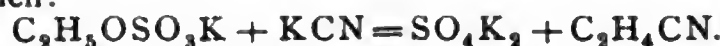
Enthält ein Körper mehrere Cyangruppen, so ist er als Nitril einer mehrbasischen Säure aufzufassen. So ist der Körper $\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}$ das Nitril der zweibasischen Bernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$.

Das einfachste Nitril einer einbasischen Säure ist die Blausäure, sie ist das Nitril der Ameisensäure, HCOOH, das einfachste Nitril einer zweibasischen Säure das Dicyan, $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$, das Nitril der Oxalsäure.

Andererseits können die die Cyangruppe enthaltenden Säuren als Nitrile, resp. Halbnitrile mehrbasischer Säuren aufgefasst werden, so z. B. die Cyanessigsäure, $CH_2(CN)COOH$, als ein Nitril der Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$. Selbstverständlich ist auch die Betrachtung der Nitrile als Cyanverbindungen zulässig und eine dementsprechende Benennung, so z. B. diejenige des Acetonitrils als Methylcyanid.

A. W. Hofmann beobachtete, dass einige Nitrile in den ätherischen Oelen von Pflanzen vorkommen, so das Nitril der Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CN$, in der Kapuzinerkresse, *Tropäolum majus*, (Ber. 7, pag. 518), und in der Gartenkresse, *Lepidium sativum*, (Ber. 7, pag. 1293), das Nitril der Phenylpropionsäure, $C_6H_5CH_2CH_2CN$, in der Brunnenkresse, *Nasturtium officinale*, (Ber. 7, pag. 520). Vincent und Delachanal (Jahresber, 1878, pag. 382) fanden Acetonitril im Vorlauf des Rohbenzols, Vincent (Jahresb. 1879, pag. 329) wies Propionitril, Isobutyronitril und Valeronitril in den Producten der trocknen Destillation der Runkelrübenmelasse nach, Weidel und Ciamician (Ber. 13, pag. 65) fanden Propionitril, Butyronitril, Valeronitril, Capronitril, Isocapronitril, Caprinonitril, Palmitonitril und Stearonitril im Thieröl. Die Bildung der Nitrile ist in diesem Falle auf die Wirkung des Ammoniaks auf die Fettsäuren bei hoher Temperatur zurückzuführen.

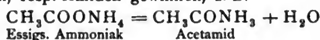
Der erste Repräsentant der Körperklasse, das Propionitril, wurde von Pelouze (Ann. 10, pag. 249) dargestellt. Die von ihm angewande Methode, welche auf dem Ersatz des Hydroxyls im Aethylalkohol durch Cyan beruht, indem man ein äthylschwefelsaures Salz mit Cyankalium destillirt, ist auch auf andere Alkohole anwendbar. Man pflegt gewöhnlich das Kaliumsalz der betreffenden Alkylschwefelsäure zu verwenden:



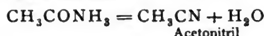
$$C_2H_5OSO_3K + KCN = SO_4K_2 + C_2H_4CN.$$

*) 1) Markowinkoff, Ann. 182, pag. 329. 2) Pinner, Ber. 12, pag. 2053. 3) Rügheimer, Habilitationsschrift, Kiel 1881.

Dumas, Malaguti und Leblanc (Ann. 64, pag. 332) lehrten die Nitrile aus den Ammoniaksalzen, resp. Amiden gewinnen, z. B.



$$\underset{\text{Essigs. Ammoniak}}{CH_3COONH_4} = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + H_2O$$



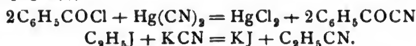
$$CH_3CONH_2 = \underset{\text{Acetonitril}}{CH_3CN} + H_2O$$

Die Wasserabspaltung kann durch hohe Temperatur, sowie durch den Einfluss der verschiedensten wasserentziehenden Mittel bewirkt werden.

Die Untersuchungen der Genannten, namentlich aber diejenigen von Frankland und Kolbe (Ann. 65, pag. 288) führten zu dem Ergebniss, dass mit den aus Amiden darstellbaren Nitrilen die Cyanverbindungen von der gleichen Zusammensetzung, welche man mit Hilfe von Cyanmetallen erhalten kann, identisch sind, und dass sich die Nitrile in Säuren mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen überführen lassen. Durch diese Erkenntniss war eine Methode für die Synthese von Säuren gewonnen, welche für die Entwicklung der organischen Chemie von der weittragendsten Bedeutung geworden ist.

Ebenso wie in den Alkoholen lässt sich auch in den Phenolen das Hydroxyl durch Cyan ersetzen, indem man die neutralen Phosphorsäureester derselben mit Cyankalium erhitzt. Diese zuerst von Scrugham (Ann. 92, pag. 316) zur Ueberführung von Phenol in Benzonitril benutzte Methode ist nach den auf Merz' Veranlassung angestellten Untersuchungen von Heim (Ber. 16, pag. 1771) allgemeinerer Anwendbarkeit fähig.

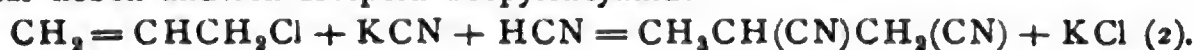
Halogenhaltige Körper können beim Behandeln mit Cyanmetallen ihr Halogen gegen Cyan austauschen (Wöhler und Liebig, Ann. 3, pag. 267; Williamson, Jahresb. 1853, pag. 499):



$$2C_6H_5COCl + Hg(CN)_2 = HgCl_2 + 2C_6H_5COCN$$
$$C_2H_5J + KCN = KJ + C_2H_5CN.$$

Ebenso kann auch in den halogenisirten Säuren das Halogen durch Cyan ersetzt werden. So liefert z. B. α-Brombuttersäureester, $CH_3CH_2CHBrCOOC_2H_5$ beim Behandeln mit Cyankalium-Cyanquecksilber α-Cyanbuttersäureester, $CH_3CH_2CH(CN)COOC_2H_5$ (1).

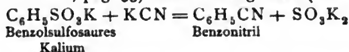
Behandelt man halogenisirte ungesättigte Verbindungen mit Cyankalium, so kommt es vielfach vor, dass neben dem Austausch von Halogen gegen Cyan auch noch Blausäureaddition stattfindet (Claus), so entsteht z. B. bei der Einwirkung von weingeistigem Cyankalium auf Chlorallyl bei gewöhnlicher Temperatur neben anderen Körpern Propylencyanid:



$$CH_2 = CHCH_2Cl + KCN + HCN = CH_3CH(CN)CH_2(CN) + KCl \quad (2).$$

Bei Halogenverbindungen der aromatischen Reihe, welche das Halogen am Kern enthalten, gelingt es im Allgemeinen erst bei hohen Temperaturen, eine Umsetzung mit Cyanmetallen zu bewirken (Merz und Weith, Ber. 10, pag. 746). Ebenso ist eine direkte Einführung von Cyan in aromatische Kohlenwasserstoffe durch Behandeln mit Cyangas möglich, aber auch erst bei sehr hoher Temperatur (Merz und Weith, Ber. 10, pag. 753).

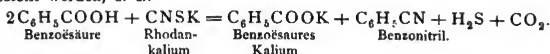
Nitrile entstehen beim Erhitzen der Alkalisalze der Sulfosäuren mit Cyankalium (Merz, Zeitschr. f. Ch. 1868, pag. 33) oder Blutlaugensalz (Witt, Ber. 6, pag. 448).



$$\underset{\text{Benzolsulfosaures Kalium}}{C_6H_5SO_3K} + KCN = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + SO_3K_2$$

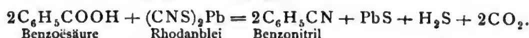
Nitrile können ferner durch Behandeln von Carbonsäuren mit Rhodankalium

(LETTS, Ber. 5, pag. 669) oder besser Rhodanblei (KRÜSS, Ber. 17, pag, 1766) dargestellt werden, z. B.



$$2C_6H_5COOH + CNSK = C_6H_5COOK + C_6H_5CN + H_2S + CO_2.$$

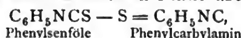
Benzoësäure, Rhodankalium, Benzoësaures Kalium, Benzonitril.



$$2C_6H_5COOH + (CNS)_2Pb = 2C_6H_5CN + PbS + H_2S + 2CO_2.$$

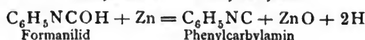
Benzoësäure, Rhodanblei, Benzonitril

Die Senföle der aromatischen Reihe (WEITH, Ber. 6, pag. 212) lassen sich durch Entschwefeln mit Kupferpulver, die durch aromatische Radicale substituirten Formamide (GASIOROWSKI und MERZ, Ber. 18, pag. 1002) durch Erhitzen mit Zinkstaub in Nitrile überführen. So liefern z. B. unter diesen Umständen Phenylsenföl, C_6H_5NCS, und Formanilid, C_6H_5NHCOH, Benzonitril. Diese Reactionen werden verständlich durch die schon von GAUTIER (Ann. 146, pag. 128) wahrscheinlich gemachte, durch WEITH (Ber. 6, pag. 213) sicher nachgewiesene Thatsache, dass die Isonitrile durch Erhitzen in Nitrile übergeführt werden können.



$$C_6H_5NCS - S = C_6H_5NC,$$

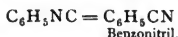
Phenylsenföle, Phenylcarbylamin



$$C_6H_5NCOH + Zn = C_6H_5NC + ZnO + 2H$$

Formanilid, Phenylcarbylamin

und



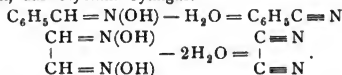
$$C_6H_5NC = C_6H_5CN$$

Benzonitril.

Da aus den Aminen leicht Senföle und Formylverbindungen dargestellt werden können, so können die genannten Reactionen benutzt werden, um in Aminen die Amidogruppe durch Cyan zu ersetzen.

Eine andere sehr leicht ausführbare Methode, welche demselben Zwecke dienen kann, besteht in der Ueberführung der Amine in Diazochloride und Behandeln dieser mit Kupfercyanür-Cyankalium (SANDMEYER, Ber. 17, pag. 2653; s. unter Benzonitril und Cyanbenzoësäure).

Die Aldoxime gehen grösstentheils, wenn sie mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt werden, in Nitrile über (GABRIEL, Ber. 16, pag. 2338; LACH, Ber. 17, pag. 1571). So liefert z. B. das Benzaldoxim unter diesen Umständen Benzonitril, das Glyoxim Cyangas.



$$C_6H_5CH = N(OH) - H_2O = C_6H_5C \equiv N$$

$$\begin{matrix} CH = N(OH) \\ | \\ CH = N(OH) \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ C \equiv N \end{matrix}.$$

Der Uebergang von einer Fettsäure zu dem Nitril der nächstniedrigeren homologen kann durch eine von A. W. HOFMANN (Ber. 17, pag. 1406) entdeckte Methode bewirkt werden. Sie beruht auf der Behandlung der Amide mit Brom in alkalischer Lösung, z. B.



$$C_8H_{17}CONH_2 + 6Br + 8NaOH = C_7H_{15}CN + 6NaBr + CO_3Na_2 + 6H_2O.$$

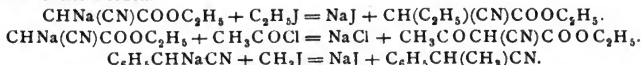
Es werden bei diesem Process zunächst primäre Amine erzeugt, welche ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als das Amid, von welchem man ausgeht, also in dem angeführten Beispiel das Amin $C_7H_{15}CH_2NH_2$. Dem Amin werden dann in zweiter Linie 4 Wasserstoffatome entzogen, wodurch es in das Nitril übergeht —



$$C_7H_{15}CH_2NH_2 - 4H = C_7H_{15}CN.$$

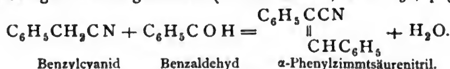
Uebrigens ist die Methode nur bei den höheren Gliedern der Fettreihe mit Vortheil verwerthbar. Je niedriger der Kohlenstoffgehalt des angewandten Amides, umsomehr tritt die Bildung von Nitrilen zurück gegen diejenige von Aminen.

Der elektronegative Charakter der Cyangruppe bewirkt, dass der an das benachbarte Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoff, namentlich in denjenigen Körpern, in welchen noch ein zweiter elektronegativer Atomcomplex an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist, durch Metalle zersetzbar wird. Die hierdurch ermöglichte Einführung von organischen Resten in diese Cyanverbindungen durch Behandlung der Metallabkömmlinge mit organischen Halogenverbindungen ist namentlich bei den Cyanessigestern (Henry, Compt. rend 104, pag. 1618; Haller, Compt. rend. 104, pag. 1626; Ber. 20, pag. 477 Ref.) und bei dem Benzylcyanid und seinen Derivaten (V. Meyer, Ber. 20, pag. 535) zur Synthese von Nitrilen verwerthet worden.



$$CHNa(CN)COOC_2H_5 + C_2H_5J = NaJ + CH(C_2H_5)(CN)COOC_2H_5.$$
$$CHNa(CN)COOC_2H_5 + CH_3COCl = NaCl + CH_3COCH(CN)COOC_2H_5.$$
$$C_6H_5CHNaCN + CH_3J = NaJ + C_6H_5CH(CH_3)CN.$$

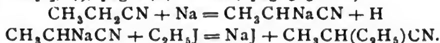
Andererseits lassen sich durch Condensation von Aldehyden mit Benzylcyanid Nitrile ungesättigter Säuren gewinnen (Victor Meyer, Ann. 250, pag. 124), z. B.



$$\underset{\text{Benzylcyanid}}{C_6H_5CH_2CN} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} = \underset{\alpha\text{-Phenylzimmtsäurenitril.}}{\begin{matrix} C_6H_5CCN \\ \| \\ CHC_6H_5 \end{matrix}} + H_2O.$$

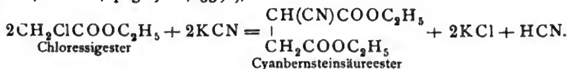
Was die Art und Weise der Ausführung dieser Reactionen betrifft, so sei auf die nach diesen Methoden dargestellten, unten behandelten Körper verwiesen, namentlich aber in Betreff der eigenartigen Verhältnisse, welche bezüglich der Möglichkeit der Substituirung beider Methylenwasserstoffatome im Benzylcyanid statthaben, auf das unter Benzylcyanid Gesagte.

Es ist indessen nicht nothwendig, dass der Einfluss der electronegativen Cyangruppe noch durch einen zweiten elektronegativen Atomcomplex unterstützt werde, um den an das benachbarte Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoff durch Metalle substituirbar zu machen. Behandelt man die in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten Cyanalkyle der Fettreihe mit metallischem Natrium bei niedriger Temperatur, so tritt in erster Linie ebenfalls Natrium an die Stelle von Wasserstoff, denn behandelt man die so entstehenden Körper mit Halogenverbindungen, so erhält man Abkömmlinge des betreffenden Cyanalkyls (Hanriot und Bouveault, Bull, soc. chim [2], 49, pag. 242; Ber. 22, pag. 323 Ref.)

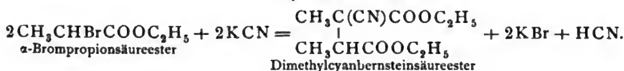


$$CH_3CH_2CN + Na = CH_3CHNaCN + H$$
$$CH_3CHNaCN + C_2H_5J = NaJ + CH_3CH(C_2H_5)CN.$$

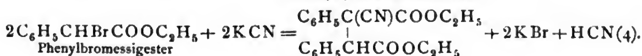
Auf das oben erwähnte säureartige Verhalten des Cyanessigesters und seiner Abkömmlinge von der Formel $CRH(CN)COOC_2H_5$, in welcher R irgend ein Radikal bedeutet, ist es zurückzuführen, dass die Ester α-halogenisirter Säuren bei der Behandlung mit alkoholischem Cyankalium neben dem betreffenden α-cyanirten Ester der Säure allgemein auch cyanirte Bernsteinsäureester liefern Zelinsky, Ber. 21, pag. 3160, 3398), z. B.:



$$\underset{\text{Chloressigester}}{2CH_2ClCOOC_2H_5} + 2KCN = \underset{\text{Cyanbernsteinsäureester}}{\begin{matrix} CH(CN)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}} + 2KCl + HCN.$$



$$\underset{\alpha\text{-Brompropionsäureester}}{2CH_3CHBrCOOC_2H_5} + 2KCN = \underset{\text{Dimethylcyanbernsteinsäureester}}{\begin{matrix} CH_3C(CN)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3CHCOOC_2H_5 \end{matrix}} + 2KBr + HCN.$$



$$\underset{\text{Phenylbromessigester}}{2C_6H_5CHBrCOOC_2H_5} + 2KCN = \begin{matrix} C_6H_5C(CN)COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5CHCOOC_2H_5 \end{matrix} + 2KBr + HCN(4).$$

Diese Reactionen verlaufen offenbar in der Art, dass sich aus den halogenisirten Säureestern zunächst cyanirte bilden, also z. B. aus α-Brompropionsäureester α-Cyanpropionsäureester, $CH_3CH(CN)COOC_2H_5$. Cyankalium wirkt sodann auf diese unter Bildung von Metallabkömmlingen ein, welche sich mit einem anderen Molekül des halogenisirten Esters umsetzen. —



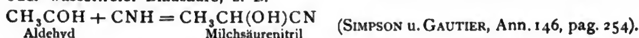
$$CH_3CH(CN)COOC_2H_5 + KCN = CH_3CK(CN)COOC_2H_5 + HCN.$$



$$CH_3CK(CN)COOC_2H_5 + CH_3CHBrCOOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3C(CN)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3CHCOOC_2H_5 \end{matrix} + KBr.$$

Dieselben Ester bilden sich in der That, wenn man auf die α-cyanirten Ester successive Natriumäthylat und α-halogenisirte Ester einwirken lässt (ZELINSKY*).

Nitrile von α-Oxysäuren, die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen, gewinnt man durch Behandeln von Aldehyden und Ketonen mit höchst concentrirter oder wasserfreier Blausäure, z. B.



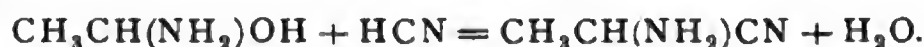
$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3COH} + CNH = \underset{\text{Milchsäurenitril}}{CH_3CH(OH)CN}$$ (SIMPSON u. GAUTIER, Ann. 146, pag. 254).



$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3COCH_3} + CNH = \underset{\text{Acetoncyanhydrin}}{(CH_3)_2C(OH)CN}$$ (WISLICENUS und URECH, Ann. 164, pag. 255).

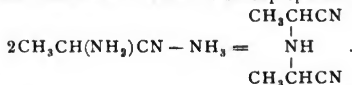
Bereits im Jahre 1835 gewann WINCKLER (Ann. 18, pag. 310) durch Erhitzen von blausäurehaltigem Benzaldehyd mit Salzsäure die Mandelsäure, 1853 STÄDELER (Ann. 111, pag. 320) die sogen. Acetonsäure, $(CH_3)_2C(OH)COOH$, durch Behandeln von Aceton mit Blausäure und Salzsäure. VÖLKEL (Ann. 52, pag. 361) gelang es 1844, das Nitril $C_6H_5CH(OH)CN$ zu isoliren, welches durch die Einwirkung der Salzsäure in Mandelsäure übergeht. Indessen erst in neuerer Zeit hat die WINCKLER'sche Methode eine weitere Ausbildung erhalten, indem man einerseits die Erfahrung machte, dass die Ausbeute an Oxysäuren besser wird, wenn man die Bildung der Cyanhydrine erst sich vollenden lässt, ehe man sie durch Salzsäure weiter zersetzt, und indem man andererseits durch WISLICENUS und URECH (Ann. 164, pag. 255) in der Behandlung der Aldehyde und Ketone mit nascenter, aus Cyankalium mit Hilfe von rauchender Salzsäure in Freiheit gesetzter Blausäure eine vollkommenere Methode zur Herstellung der Cyanhydrine kennen lernte.

Behandelt man anstatt der Aldehyde die Aldehydammoniake mit Blausäure, so entstehen Nitrile von α-Amidosäuren. STRECKER (Ann. 75, pag. 27) erhielt im Jahre 1850 bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehydammoniak, $CH_3CH(OH)NH_2$, α-Amidopropionsäure (Alanin), $CH_3CH(NH_2)COOH$. Aber erst in neuerer Zeit ist der Verlauf der Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak durch ERLENMEYER (ERLENMEYER und PASSAVANT, Ann. 200, pag. 120) klar gelegt worden. Danach wirkt die Blausäure in erster Linie im Sinne folgender Gleichung:



$$CH_3CH(NH_2)OH + HCN = CH_3CH(NH_2)CN + H_2O.$$

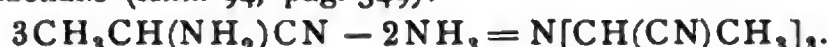
Das somit entstehende α-Amidopropionitril ist sehr unbeständig und geht sehr leicht unter dem Einfluss von Säuren in Imidopropionitril über:



$$2CH_3CH(NH_2)CN - NH_3 = \begin{matrix} CH_3CHCN \\ | \\ NH \\ | \\ CH_3CHCN \end{matrix} .$$

*) Bei der Zersetzung mit Säuren oder Alkalien liefern diese Ester nicht dreibasische Säuren, sondern symmetrisch disalkylirte Bernsteinsäure.

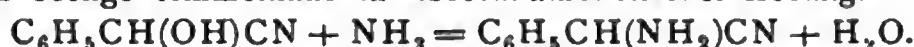
Ganz ähnlich liefern 3 Moleküle α-Amidopropionitril unter Abspaltung von 2 Molekülen Ammoniak oder 1 Molekül Amidopropionitril und 1 Molekül Imidopropionitril unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak Nitrilopropionitril, das Hydrocyanaldin STRECKERS (Ann. 94, pag. 349):



$$3CH_3CH(NH_2)CN - 2NH_3 = N[CH(CN)CH_3]_3.$$

Analog wirkt Blausäure auch auf andere Aldehydammoniake. Auch die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf aromatische Aldehyde, die Hydrobenzamide, können Blausäure addiren (s. unten Benzylidendiamidophenylacetonitril) (ERLENMEYER, Ber. 11, pag. 149.)

Praktischer bereitet man indessen die Nitrile der α-Amidosäuren nach TIEMANNS Vorgang (Ber. 18, pag. 382) durch Digestion der Cyanhydrine mit der äquivalenten Menge Ammoniaks in absolut-alkoholischer Lösung.

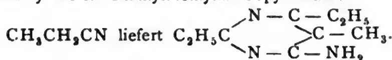


$$C_6H_5CH(OH)CN + NH_3 = C_6H_5CH(NH_2)CN + H_2O.$$

Die Nitrile verbinden sich mit gasförmigen Hologenwasserstoffsäuren, mit Metallchloriden u. s. w. (s. unten).

Lässt man Natrium auf Cyanalkyle in ätherischer Lösung einwirken, so bildet sich, wie bereits oben erwähnt wurde, zunächst ein Natriumsubstitutionsprodukt. Durch die weitere Einwirkung des letzteren auf ein anderes Molekül Cyanalkyl entsteht ein dimolekulares Cyanalkyl. Diese dimolekularen Cyanalkyle sind als Imidoderivate von cyanirten Ketonen oder als β-Amidoabkömmlinge der Nitrile ungesättig ter Säuren aufzufassen, so z. B. das dimolekulare Propionitril als Imidopropionylcyanäthyl, $\begin{matrix} CH_3CH_2C - CH\cdot CN \\ \| \quad\quad | \\ NH \quad CH_3 \end{matrix}$, oder als β-Amido-α-γ-Dimethylcrotonitril, $\begin{matrix} CH_3CH_2C = C\cdot CN \\ | \quad\quad | \\ NH_2CH_3 \end{matrix}$ (E. v. MEYER, Journ. f. prakt. Ch. (2) 37, pag. 411; 38, pag. 336; 39, pag. 188) (s. unten dimolekulares Cyanäthyl) Behandelt man ein Gemenge von zwei Nitrilen in ätherischer Lösung mit Natrium, so erhält man ebenfalls analog constituirte Körper. Verwendet man z. B. Benzonitril und Cyanäthyl, so entsteht Imidobenzoylcyanäthyl, $C_6H_5C(NH)CH(CH_3)CN$, resp. β-Amido-α-Methylzimmtsäurenitril, $C_6H_5C(NH_2) = CH(CH_3)CN$.

Bereits im Jahre 1848 hatten FRANKLAND und KOLBE (Ann. 65, pag. 269) durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl eine Condensation zu Kyanäthin erzielt, welchem das dreifache Molekulargewicht des Cyanäthyls zukommt. Die analoge Condensation lässt sich auch bei anderen Nitrilen mit Hilfe der Alkalimetalle herbeiführen. Andererseits können an dieser Condensation, wenn man Gemenge von verschiedenen Nitrilen anwendet, auch verschiedene Nitrile theilnehmen. So erhält man z. B. durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Cyanmethyl, CH_3CN, und Cyanäthyl, C_2H_5CN, da Kyanmethäthin von der Formel $C_8H_{13}N_3$. Wie neuere Untersuchungen von E. v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. (2) 37, pag. 156) zeigen, sind diese Körper als Derivate des Pyrimidins zu betrachten. Cyanäthyl liefert Diäthylmethylamidopyrimidin:

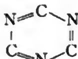


$$CH_3CH_2CN \text{ liefert } C_2H_5C \begin{matrix} \diagup N - C - C_2H_5 \\ \\ \diagdown N - C - NH_2 \end{matrix} \!\!\!> C - CH_3.$$

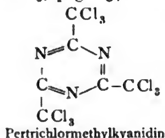
Wie ein Blick auf diese beiden Formeln zeigt, können eine derartige Condensation nur primäre Cyanalkyle erfahren, bezw. wenn eine derartige Condensation eintreten soll, so muss mindestens 1 Mol. eines primären Cyanalkyls, welches am α-Kohlenstoffatom zwei unsubstitüirte Wasserstoffatome besitzt, zur

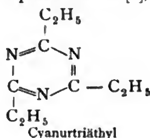
Verfügung stehen. Diese Körper, welche man unter dem Namen der Cyanalkine zusammenfasst, werden in dem Art. Pyrimidin behandelt werden.

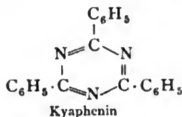
Es existirt bei den Nitrilen noch eine andere Art der Polymerisation, bei welcher sich ebenfalls drei Moleküle Nitril betheiligen. Sie beruht auf dem Uebergang des Cyans in Tricyan:



In diese Klasse der trimolekularen Cyanalkyle gehört z. B. das Pertrichlormethylkyanidin (WEDDIGE, Journ. f. prakt. Chem. [2], 31, pag. 176; 33, pag. 76), das Cyanurtriäthyl (OTTO und VOIGT, Ber. 20, pag. 551 Ref.), das Kyaphenin (CLOËZ, Ann. 115, pag. 23; KLASON, Journ. f. prakt. Chem. [2], 35. pag, 82).


Pertrichlormethylkyanidin


Cyanurtriäthyl


Kyaphenin

In Betreff der Bildungsweisen sei auf die unten behandelten Verbindungen dieser Art verwiesen.

Eine Methode zur Darstellung von Körpern, welche analog dem Kyaphenin constituirt sind, aber an Stelle eines Phenyls ein Alkyl der Fettreihe enthalten, ist in neuester Zeit von KRAFFT und v. HANSEN (Ber. 22, pag. 803) aufgefunden worden. Sie besteht in der Behandlung eines Gemenges von Benzonitril und einem Fettsäurechlorid mit Chloraluminium. So bildet sich z. B. bei der Einwirkung des letzteren auf ein Gemenge von Benzonitril, C_6H_5CN, und Acetylchlorid, CH_3COCl, Methyldiphenyltricyanid, $CH_3(C_6H_5)_2(CN)_3$.

Die vom Tricyan derivirenden Körper erleiden bei der energischen Behandlung mit Mineralsäuren Spaltung unter Bildung derselben Carbonsäuren, in welche die die Tricyanide constituirenden Nitrile übergeführt werden können.

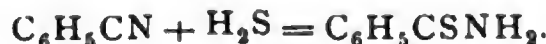
Es ist bereits oben der wichtigen Reaction Erwähnung gethan, dass die Nitrile in Carbonsäuren mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffen übergeführt werden können. Diese Ueberführung geschieht durch Behandlung mit Mineralsäuren oder mit Basen. Intermediär treten dabei die Säureamide auf.

Sehr leicht gehen die Nitrile in Amide über, wenn man Wasserstoffsuperoxyd auf dieselben einwirken lässt. Die Reaction geht besonders dann sehr rasch vor sich, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd durch einige Tropfen Kalilauge schwach alkalisch macht und auf 40° erwärmt (RADZISZEWSKI, Ber. 18, pag. 355).



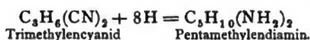
$$R \cdot CN + 2H_2O_2 = R \cdot CONH_2 + O_2 + H_2O.$$

Durch Schwefelwasserstoff werden die Nitrile in ammoniakalisch gemachter alkoholischer Lösung in Thiamide übergeführt (CAHOURS, Jahresb. 1847—48, pag. 595), z. B.



$$C_6H_5CN + H_2S = C_6H_5CSNH_2.$$

Unterwirft man die Nitrile der Reduction mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Zink (Mendius, Ann. 121, pag. 129) oder besser mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung (Ladenburg, Ber. 18, pag. 2956), so werden sie in Amine übergeführt, z. B.



$$C_3H_6(CN)_2 + 8H = C_5H_{10}(NH_2)_2$$
Trimethylencyanid Pentamethylendiamin.

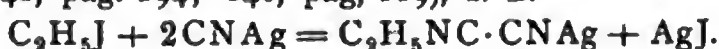
Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Nitrile in Gegenwart von absoluten Alkoholen gehen dieselben in Imidoäther über (Pinner und Klein, Ber. 10, pag. 1889; Bd. V, pag. 241). Erhitzt man sie mit salzsauren Ammoniakbasen, so liefern sie Amidine (Bernthsen, Bd. I, pag. 523), beim Behandeln mit Hydroxylamin Amidoxime (Tiemann, Bd. 17, pag. 126), Körper von der Formel $R - C\begin{smallmatrix}\nearrow N(OH)\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$.

Erwärmt man die Cyanhydrine mit Harnstoff, so entstehen Harnstoffabkömmlinge — $R \cdot CH\begin{smallmatrix}\nearrow CN\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + NH_2CONH_2 = H_2O + R \cdot CH\begin{smallmatrix}\nearrow CN\\ \searrow NHCONH_2\end{smallmatrix}$ — welche durch Salzsäure in Hydantoïne übergeführt werden (Pinner und Lipschütz, Ber. 20, pag. 2351; 21, pag. 2320).

Den Isonitrilen (Carbylaminen, Isocyanverbindungen) kommt die Formel $R \cdot NC$ zu; in ihnen verknüpft der Stickstoff der Cyangruppe diese mit dem Rest des Moleküls. Unter der Annahme fünfwerthigen Stickstoffs in den Isonitrilen erhalten sie die Formel $R - N \equiv C$, unter derjenigen dreiwerthigen Stickstoffs die Formel $R - N = C =$; sie würden auf Grund dieser Anschauung freie Valenzen, resp. ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom besitzen.

Die Klasse der Isonitrile wurde gleichzeitig von A. W. Hofmann und Gautier entdeckt. Sie bilden sich:

1. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Cyansilber. Dabei entsteht zunächst eine Doppelverbindung zwischen dem betreffendem Carbylamin und Cyansilber, aus welcher jenes durch Cyankalium in Freiheit gesetzt werden kann (Gautier, Ann. 142, pag. 294; 146, pag, 119), z. B.

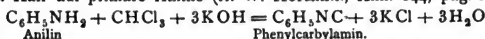


$$C_2H_5J + 2CNAg = C_2H_5NC \cdot CNAg + AgJ.$$

Bereits vor Gautier hatten schon E. Meyer (Jahresber. 1856, pag. 523) und Lieke (Ann. 112, pag. 316) Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Cyansilber aufgestellt, ohne indessen die Resultate dieser Reaction richtig zu deuten.

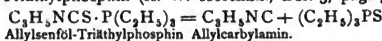
Auch andere Metallcyanide liefern mit Halogenalkylen Carbylamine. Dieselben bilden sich immer in kleiner Menge bei der Darstellung von Nitrilen mit Hilfe von Metallcyaniden und ertheilen den Rohnitrilen den unangenehmen Geruch. Ausser dem Cyansilber bilden mit Halogenalkylen der Hauptsache nach Carbylamine Cyanquecksilber und Cyanzink (Calmels, Ber. 17, pag. 419 Ref.). Säurechloride liefern mit Cyansilber nnd Cyanquecksilber Nitrile.

2. Carbylamine bilden sich bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf primäre Amine (A. W. Hofmann, Ann. 144, pag. 114), z. B.



$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_6H_5NC + 3KCl + 3H_2O$$
Anilin Phenylcarbylamin.

3. Sie entstehen beim Entschwefeln der Senföle durch Erhitzen ihrer Verbindungen mit Triäthylphosphin (A. W. Hofmann, Ber. 3, pag. 766), z. B.



$$C_3H_5NCS \cdot P(C_2H_5)_3 = C_3H_5NC + (C_2H_5)_3PS$$
Allylsenföl-Triäthylphosphin Allylcarbylamin.

4. Isonitrile bilden sich bei der Einwirkung von Alkalien auf Amide, welche wie das Dichloracetanilid, $C_6H_5NHCOCHCl_2$ und α-Dichlorbutyranilid,

$C_6H_5NHCOCCl_2C_2H_5$, sich von einer am α-Kohlenstoffatom zweifach gechlorten Fettsäure ableiten. Während solche Amide der Dichloressigsäure schon beim Kochen mit kohlensaurem Natron in Isonitrile übergehen, liefern diejenigen von zweifach gechlorten Fettsäuren mit längerer Kohlenstoffkette unter der Einwirkung von kohlensaurem Natron Körper, welche als Additionsprodukte von Isonitrilen und den Amiden von α-Chloroxysäuren aufgefasst werden können (s. unten) und welche ihrerseits beim Behandeln mit concentrirter wässriger Kalilauge in Isonitrile übergeführt werden (CECH; RÜGHEIMER, Ber. 21, pag. 306), z. B.

$$\underset{\text{Dichloracetanilid}}{C_6H_5NHCOCHCl_2} + 3KOH = \underset{\text{Phenylcarbylamin}}{C_6H_5NC} + 2H_2O + 2KCl + HCOOK.$$

$$\underset{\text{α-Dichlorbutyranilid}}{2C_6H_5NHCOCCl_2C_2H_5} + 2CO_3Na_2 = \underset{\text{α-Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin}}{C_6H_5NHCOCCl(OH)C_2H_5 \cdot C_6H_5NC}$$
$$+ 3NaCl + C_2H_5COONa + 2CO_2.$$

$$C_6H_5NHCOCCl(OH)C_2H_5 \cdot C_6H_5NC + 2KOH = \underset{\text{Phenylcarbylamin}}{2C_6H_5NC} + KCl$$
$$+ C_2H_5COOK + 2H_2O.$$

Die Isonitrile sind widerlich riechende, stark giftige Körper. Sie sieden niedriger als die mit ihnen isomeren Nitrile. Gegen Alkalien sind sie sehr beständig, dagegen werden sie durch Mineralsäuren sehr leicht zerlegt unter Bildung von primären Aminen und Ameisensäure; intermediär bildet sich dabei ein Alkylformamid (HOFMANN, GAUTIER):

$$R \cdot NC + H_2O = RNHCOH$$
$$RNHCOH + H_2O = RNH_2 + HCOOH.$$

Mit trockenem Chlorwasserstoff liefern sie Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Wasser unter Bildung von Ameisensäure und Amin zerfallen (GAUTIER). Mit organischen Säuren reagiren die Carbylamine entsprechend der Gleichung (GAUTIER):

$$\underset{\text{Methylcarbylamin}}{CH_3NC} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} = \underset{\text{Methylformamid}}{CH_3NHCOH} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{(CH_3CO)_2O.}$$

Zum Unterschied von den Nitrilen reagiren die Isonitrile mit Jodalkylen. Durch Quecksilberoxyd oder Silberoxyd werden sie zu Isocyansäureestern oxydirt (GAUTIER), durch Schwefel in Senföle übergeführt (WEITH, Ber. 6, pag. 210). Mit Schwefelwasserstoff liefern sie alkylirte Thioformamide (A. W. HOFMANN, Ber. 10, pag. 1095). Es ist bereits oben erwähnt worden, dass die Isonitrile unter dem Einfluss der Wärme in Nitrile übergehen.

Im Nachfolgenden werden die Nitrile und Isonitrile der Fettreihe und diejenigen der aromatischen Reihe mit einem Benzolkern behandelt, soweit dies nicht schon an anderer Stelle geschehen ist oder noch geschehen wird. In Betreff der Nitrile und Isonitrile mit mehreren Benzolkernen sei auf die Art. Diphenylverbindungen, Triphenylverbindungen u. s. w. verwiesen.

Nitrile.*)

Nitrile der Fettreihe.

Nitrile einbasischer Säuren.

Acetonitril (Methylcyanid), CH_3CN, wurde zuerst von DUMAS und PELIGOT (1) erhalten und zwar durch Behandeln von Schwefelsäuremethylester mit

*) 1) DUMAS u. PELIGOT, Ann. 15, pag. 26; DUMAS, MALAPUTI u. LEBLANC, Ann. 64, pag. 332. 2) VINCENT u. DELACHANAL, Jahresb. 1878, pag. 382; 1880, pag. 396. 3) HENRY, Ann. 152, pag. 148. 4) HENKE, Ann. 106, pag. 273; WALLACH, Ber. 8, pag. 304 5) NORTON

Cyanmetallen. Es findet sich im Vorlauf des Rohbenzols (2) und bildet sich aus essigsaurem Ammoniak und Acetamid durch Wasserabspaltung unter dem Einfluss von Phosphorsäureanhydrid (1), Phosphorpentasulfid (3), Phosphorpentachlorid (4), gebranntem Kalk (5), Toluolsulfochlorid (6), sowie wenn Acetamid unter Zusatz von etwas Eisessig längere Zeit im Kochen erhalten wird (7). Es entsteht bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium (8) und beim Erhitzen von Cyanessigsäure auf 165° unter Kohlensäureabspaltung (9).

Man stellt es vortheilhaft durch Mischen gleicher Volume Acetamid und Phosphorsäureanhydrid dar. Bei der Heftigkeit der Reaction destillirt das Acetonitril ohne äussere Wärmezufuhr sofort ab. Es wird, nachdem man es durch Waschen mit verdünnter Kalilauge von beigemengter Essigsäure und Blausäure befreit und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet hat, der fractionirten Destillation unterworfen (10). — Auch durch Behandeln von Cyankalium mit Jodmethyl kann es leicht erhalten werden. Das letztere wirkt zwar bei seinem Siedepunkte nicht ein, wohl aber, wenn derselbe durch Zusatz von wässrigem Methyl- oder Aethylalkohol erhöht wird. Ausbeute 95 § der theoretisch berechneten Menge an rohem und 81 § an reinem Acetonitril (11).

Das Acetonitril siedet bei 81·2—81·4° unter 757·3 Millim. Druck und hat bei der Temperatur des Siedepunktes das spec. Gew. 0·7155, bez. auf Wasser von 4°

---

u. Tscherniak, Jahresb. 1878, pag. 686. 6) A. Wolkow, Ber. 4, pag. 290. 7) Demarçay, Bull. soc. chim. (2) 33, pag. 456. 8) Frankland u. Kolbe, Ann. 65, pag. 297. 9) van't Hoff, Ber. 7, pag. 1382. 10) Buckton u. Hofmann, Ann. 100, pag. 130; vergl. Keller, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 363. 11) Henry, Ber. 20, pag. 363. 12) R. Schiff, Ber. 19, pag. 567. 13) Kopp, Ann. 98, pag. 367. 14) Mascart, Jahresb. 1878, pag. 165. 15) Kanonnikoff, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 361. 16) Engler, Ann 149, pag. 305, 17) Pinner u. Klein, Ber. 10, pag. 1896. 18) Dumas, Ann. 64, pag. 333. 19) Henry, Ber. 20, pag. 363. 20) Kekulé, Lehrb. I, pag. 574. 21) Wichelhaus, Ber. 3, pag. 847. 22) Mendius, Ann. 121, pag. 142. 23) Engler, Ann. 129, pag. 124; 133, pag. 137; 142, pag. 65. 24) Thomsen, Thermochem. Unters. 4, pag. 128. 25) Beckurts und Otto, Ber. 9, pag. 1590. 26) Beckurts, Ber. 9, pag. 1594. 27) Engler, Ann. 149, pag. 305. 28) Henry, Zeitschr. 1867, pag. 222. 29) Hesse, Ann. 110, pag. 202. 30) Henke, Ann. 106, pag. 272. 31—35) Bayer, Ber. 2, pag. 319. 36) Bisschopinck, Ber. 6, pag. 731. 37) Engler, Ann. 149, pag. 296; Ber. 6, pag. 1003. 38) Beckurts u. Otto, Ber. 9, pag. 1591. 39) Weddige u. Körner, Journ. f. pr. Chem. (2) 31, pag. 176. 40) Dumas, Malasuti u. Leblanc, Compt. rend. 25, pag. 442. 41) Weddige, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 176; 33, pag. 76. 42) Weddige, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 188. 43) van't Hoff, Ber. 7, pag. 1383, 1571. 44) Henry, Ber. 19, pag. 743 Ref. 45) Howard, Phil. Transact. 1800 (Gmelin, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 32). 46) Liebig, Ann. chim. phys. (2) 24; pag. 298; Ann. 26, pag. 146; 50, pag. 429. 47) Gay-Lussac u. Liebig, Ann. chim. phys. (2) 25, pag. 285. 48) Précis 2, pag. 445 (Gmelin, Handb., 4. Aufl., Bd.V, pag. 32). 49) Berzelius' Jahresb. 24, pag. 87 (Gmelin, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 33). 50) Kekulé, Ann. 101, pag. 200; 105, pag. 279. 51) Vergl. u. a. Schischkow, Ann. 101, pag. 213; Ann. Suppl. 1, pag. 104; Wurster, Ber. 6, pag. 1396, Steiner, Ber. 16, pag. 1484, 2419; Divers, Journ. chem. soc. 45, pag. 19; 47, pag. 77; Armstrong, Journ. chem. soc. 45, pag. 25; Calmels, Jahresb. 1884, pag. 479, 52) Scholvien, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 461. 53) Liebig, Ann. 95, pag. 282. 54) Beckmann, Ber. 19, pag. 993. 55) Lobry de Bruyn, Ber. 19, pag. 1370. 56) E. Davy, Berzelius' Jahresb. 12, pag. 95, 120 (Gmelin, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 36). 57) Schischkoff, Ann. 97, pag. 53; 101, pag. 213; Suppl. 1. pag. 104. 58) Berthelot und Vieille, Ber. 13, pag. 1138. 59) Ehrenberg, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 38. 60) Carstenjen u. Ehrenberg, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 232, 61) Steiner, Ber. 16, pag. 1484, 2419. 62) E. Divers u. Kavakita, Jahresb. 1884, pag. 478. 63) Kekulé, Ann. 101, pag. 200. 64) Steiner, Ber. 8, pag. 1177. 65) Steiner, Ber. 9, pag. 779. 66) Kekulé, Ann. 105, pag. 279. 67) Sell u. Biedermann, Ber. 5, pag. 89. 68) Steiner, Ber. 8, pag. 518. 69) Steiner, Ber. 7, pag. 1244. 70) Ehrenberg, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 97. 71) Ehrenberg, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 56. 72) Calmels, Jahresb. 1884, pag. 479. 73) Ehrenberg, Journ.

(12), 0·8191 bei 16°. Ausdehung bei Temperaturerhöhung (13). Brechungsindex des Dampfes (14), Molekularbrechungsvermögen (15), Verbrennungswärme (24). Mit Wasser mischbar; kann aus seiner wässrigen Lösung durch Salze wieder abgeschieden werden. Aus Gemischen mit Methyl- und Aethylalkohol, welche den Siedepunkt des Acetonitrils stark herabdrücken, kann man es durch wiederholte Destillation aus dem Wasserbade über Chlorcalcium und schliesslich über Phosphorsäureanhydrid abtrennen (2). Angezündet verbrennt es mit rothgesäumter Flamme. Liefert unter Wasseraufnahme zunächst Acetamid und dann Essigsäure und Ammoniak. So entsteht Acetamid beim Erhitzen desselben mit Wasser (16), wenn in eine Lösung von 1 Mol. Acetonitril und 1 Mol. Wasser Salzsäure eingeleitet wird (17). Essigsäure entsteht beim Behandeln von Acetonitril mit Kalilauge (18) oder mit Salzsäure (19). Behandelt man die Lösung von Acetonitril in absolutem Alkohol mit Salsäure oder Schwefelsäure, so erhält man Essigester (25). Erhitzt man Acetonitril mit Eisessig auf 200°, so entstehr Diacetamid (20) und beim Behandeln desselben mit Essigsäureanhydrid bei derselben Temperatur Triacetamid (21). Rauchende Schwefelsäure wirkt unter Bildung von Essigsäure

---

pr. Chem. (2) 32, pag. 230. 74) SCHOLVIEN, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 90. 75) GAY-LUSSAC u. LIEBIG, Ann. chim. phys. (2) 25, pag. 285 (GMELIN, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 40). 76) LIEBIG, Ann. 5, pag. 287. 77) E. DAVY, GMELIN, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 41. 78) E. DIVERS u. KAWAKITA, Jahresb. 1885, pag. 596. 79) FEHLING, Ann. 27, pag. 130; E. DAVY, BERZ. Jahresb. 12, pag. 95, 120 (GMELIN, Handb., 4. Aufl., Bd. V, pag. 33). 80) GLADSTONE, Ann. 66, pag. 1. 81) COWPER, Journ. Chem. Soc. 39, pag. 242. 82) STEINER, Ber. 5. pag. 381. 83) EHRENBERG, Journ. pr. Chem. (2) 32, pag. 111. 84) SCHISCHKOFF, Ann. 101, pag. 215; 104, pag. 249; 119, pag. 249. 85) SCHISCHKOFF, Ann. 101, pag. 215. 86) PELOUZE, Ann. 10, pag. 249. 87) LÖWIG, GMELIN, Handb., 4. Aufl., Bd. IV, pag. 774. 88) WILLIAMSON. Journ. pr. Chem. 61, pag. 60. 89) DUMAS, MALASUTI u. LEBLANC, Compt. rend. 25, pag. 473; Ann. 64, pag. 334. 90) BUCKTON u. HOFMANN, Ann. 100, pag. 145. 91) GAL, Ann. 147, pag. 126. 92) FRANKLAND u. GRAHAM, Journ. chem. soc. 37, pag. 740. 93) FRÖHDE, Journ. pr. Chem. 79, pag. 303. 94) LINNEMANN, Ann. 148, pag. 252. 95) GAUTIER, Thèse de docteur 1869. 96) R. SCHIFF, Ber. 19, pag. 567. 97) THORPE, Journ. chem. soc. 37, pag. 205. 98) THOMSEN, Thermochem. Unters. 4, pag. 129. 99) MENDIUS, Ann. 121, pag. 129. 100) OLDACH, Inauguraldissertation, Kiel 1887, pag. 15. 101) MICHAEL u. WING, Ber. 18, Ref. 378. 102) ENGLER, Ann. 149, pag. 307. 103) HENKE, Ann. 106, pag. 280. 104) PISANELLO, Ber. 20, Ref. 202. 105—110) FRANKLAND u. KOLBE, Ann. 65, pag. 269. 111) BECKURTS u. OTTO, Ber. 9, pag. 1592. 112) OTTO, Ann. 116, pag. 195; 132, pag. 181. 113) BECKURTS u. OTTO, Ber. 9, pag. 1593. 114) BECKURTS u. OTTO, Ber. 10, pag. 2040. 115) BECKURTS u. OTTO, Ber. 10, pag. 263. 115a) OTTO u. VOIGT, Ber. 20, pag. 551 Ref. 116) ENGLER, Ann. 133, pag. 137; 142, pag. 65. 117) LINNEMANN u. v. ZOTTA, Ann. 162, pag. 3. 118) SCHMIDT, Zeitschr. 1870, pag. 576. 119) HENRY, Bull. soc. chim. 45, pag. 341. 120) MARKOWNIKOFF, Ann. 138, pag. 374. 121) LETTS, Ber. 5, pag. 669. 122) LIEBER u. ROSSI, Ann. 158, pag. 171. 123) SCHLIEPER, Ann. 59, pag. 15. 124) GUCKELBERGER, Ann. 64, pag. 72. 125) LIEBIG, Ann. 70, pag. 313. 126) SCHWANERT, Ann. 102, pag. 228. 127) W. HOFMANN, Ann. 65, pag. 56. 128) ERLENMEYER u. HELL, Ann. 160, pag. 266. 129) R. SCHIFF, Ber. 19, pag. 567. 130) BUTLEROW, Ann. 170, pag. 151. 131) BALARD, Journ. pr. Chem. 34, pag. 136. 132) FRANKLAND u. KOLBE, Ann. 65, pag. 297. 133) WILLIAMSON, Jahresb. 1853, pag. 499. 134) ROSSI, Ann. 133, pag. 177. 135) WURTZ, Ann. 105, pag. 295. 136) R. SCHIFF, Ber. 19, pag. 568. 137) Vergl. LETTS, Ber. 5, pag. 673. 138) MARKOWNIKOFF, GMELIN, KRAUT, Handb., Suppl. 2, pag. 1088. 139) WISCHNEGRADSKY, Ann. 174, pag. 56. 140) MEHLIS, Ann. 185, pag. 366. 141) FELLETER, Jahresb. 1868, pag. 634. 142) A. W. HOFMANN, Ber. 17, pag. 1406. 143) EICHLER, Ber. 12, pag. 1888. 144) FELLETER, Jahresb. 1868, pag. 634. 145) KRAFT u. STAUFFER, Ber. 15, pag. 1728. 146) KÖHLER, Jahresb. 1856, pag. 580; BECKER, Ann. 102, pag. 212; HEINTZ

Kohlensäure und Methandisulfosäure auf dasselbe ein (10). Bei der Reduction entsteht Aethylamin (22). Einwirkung von Chloral (s. Bd. II, pag 642). Mit Brom liefert es bromwasserstoffsaures Monobromacetonitril (23). Chlor wirkt weder in der Kälte, noch beim Erwärmen auf das Nitril ein, bei Gegenwart von Jod bildet sich sehr langsam Trichloracetonitril (26). Bei der Behandlung von Acetonitril mit Natrium entsteht Kyanmethin (s. den Art. Pyrimidine) (31).

Bromwasserstoffsaures Acetonitril, $CH_3CN \cdot 2HBr$. Schmp. 47—50° (27).

Jodwasserstoffsaures Acetonitril (28).

Acetonitril-Quecksilbercyanid, $CH_3CN \cdot 2Hg(CN)_2$ (29).

Acetonitril-Aluminiumchlorid, $CH_3CN \cdot Al_2Cl_6$ (207).

Acetonitril-Goldchlorid, $CH_3CN \cdot AuCl_3$ (30).

Acetonitril-Titanchlorid, $2CH_3CN \cdot TiCl_4$ (30).

Acetonitril-Zinnchlorid, $2CH_3CN \cdot SnCl_4$ (30).

Acetonitril-Antimonchlorid, $CH_3CN \cdot SbCl_5$ (30).

Acetonitril-Phosphorchlorür, $CH_3CN.PCl_3$. Schmp. 72°. (30).

Dimolekulares Cyanmethyl, (Imidoacetylcyanmethyl). $C_4H_6N_2 = CH_3C(NH)CH_2CN$ oder $CH_3C(NH_2){=}CHCN$ (β-Amidocrotonitril).

Jahresb. 1857, pag. 445. 147) PIEVERLING, Ann. 183, pag. 357. 148) ROBIQUET u. BUSSY, Journ. pr. Chem. 19, pag. 232. 149) WILL, Ann. 52, pag. 1; WILL u. KÖRNER, Ann. 125, pag. 270. 150) CLAUS, Ann. 131, pag. 58. 151) RINNE u. TOLLENS, Ann. 159, pag. 105. 152) RINNE, Ber. 6, pag. 389. 153) CLAUS, Ann. 191, pag. 37. 154) PINNER, Ber. 12, pag. 2053. 155) RINNE u. TOLLENS, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 401. 156) KEKULÉ u. RINNE, Ber. 6, pag. 386. 157) RINNE u. TOLLENS, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 401. 158) SARNOW, Ann. 164, pag. 104. 159) ERLENMEYER und PASSAVANT, Ann. 200, pag. 120. 160) URECH, Ber. 6, pag. 1114. 161) STRECKER, Ann. 91, pag. 349. 162) Vergl. A. STRECKER, Ann. 75, pag. 29; H. STRECKER, Ann. 130, pag. 222. 163) LIPP, Ann. 205, pag. 1. 164) ERLENMEYER, Ber. 14, pag. 1868. 165) PINNER u. LIFSCHÜTZ, Ber. 20, pag. 2357. 166) ERLENMEYER u. SIGEL, Ann. 177, pag. 111. 167) HENRY, Ber. 6, pag. 260. 168) NORTON u. TSCHERNIAK, Bull. soc. chim. 30, pag. 109. 169) BAUER, Ann. 229, pag. 163. 170) ERLENMEYER, Ann. 191, pag. 273. 171) v. HÖRMANN, Ber. 12, pag. 23. 172) PINNER u. BISCHOFF, Ann. 179, pag. 97. 173) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1488. 174) LIPP, Ann. 205, pag. 24. 175) ERLENMEYER u. SIGEL, Ber. 7, pag. 1109. 176) TIEMANN u. FRIEDLÄNDER, Ber. 14, pag. 1973. 177) ERLENMEYER u. SIEGEL, Ann. 177, pag. 106. 178) LOBRY DE BRUYN, Jahresb. 1885, pag. 1362. 179) PUZSCHKE, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 82. 180) SIMPSON, Ann. 118, pag. 373; 121, pag. 153. 181) GEUTHER, Ann. 120, pag. 268. 182) NEVOLE u. TSCHERNIAK, Bull. soc. chim. 30, pag. 101. 183) MOORE, Ber. 4, pag. 520. 184) PINNER, Ber. 16, pag. 360. 185) FAIRLEY, Journ. chem. soc. 18, pag. 360. 186) LADENBURG, Ber. 19, pag. 780. 187) SIMPSON, Ann. 121, pag. 160. 188) LEBEDEFF, Ann. 182, pag. 327. 189) OLDACH, Ber. 20, pag. 1654. 190) HENRY, Compt. rend. 100, pag. 742. 191) MARKOWNIKOFF u. JUL. LERMINTOFF, Ann. 182, pag. 341. 192) LADENBURG, Ber. 18, pag. 2956. 193) CLAUS u. v. WASOWISZ, Ann. 191, pag. 69. 194) PINNER, Ber. 18, pag. 2846. 195) HALLER u. HELD, Ber. 15, pag. 2363 Ref. 196) HALLER, Ber. 20, pag. 477 Ref. 197) JAMES, Ber. 20, pag. 319 Ref.; Ann. 240, pag. 91; HALLER u. HELD, Ber. 20, pag. 477 u. 563 Ref. 198) HELD, Ber. 17, pag. 204 Ref. 199) HALLER, Ber. 21, pag. 353 Ref. 200) HALLER u. HELD, Ber. 21, pag. 187 Ref. 201) PINNER, Ber. 14. pag. 1077. 202) PRZYBYTEK, Ber. 17, pag. 1094. 203) Vergl. SCHILLER-WECHSLER, Ber. 18, pag. 1038. 204) KREKELER u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 2019; BLOCH u. TLLENS, Ber. 19, pag. 707; KREKELER, Ber. 19, pag. 3269. 205) CHAUTARD, Ber. 19, pag. 98, Ref. 206) LUTZ, Ber. 19, pag. 1438. 207) GENARESSE, Bull. soc. chim. 49, pag. 341. 208) v. MEYER, Journ. pr. Chem. 37, pag. 396. 209) TRÖGER, Journ. pr. Chem. 37, pag. 407. 210) FRANCHIMONT und KLOBBIE, Ber. 21, pag. 515 Ref. 211) E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 411; 38, pag. 336; 39, pag. 188. 212) HANRIOT u. BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (2) 49, pag. 242; Ber. 22, pag. 323 Ref. 213) HOLTZWART, Journ. pr. Chem. (2) 38, pag. 343; 39, pag. 230. 214) v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 39,

Die Natriumverbindung dieses Körpers entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Cyanmethyl. Krystallisirt aus Petroläther in farblosen, langen Nadeln vom Schmp. 52—53° und ist in Aether, Benzol, Alkohol sehr leicht, weniger in Wasser löslich, sehr wenig in Petroläther. Von Natrium wird es in absolut-alkoholischer Lösung unter Bildung von Aethylamin und Ammoniak reducirt. Wird der Körper mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zusammengebracht, so erhält man eine Verbindung $(C_4H_6N_2)_2CH_3COCl$, welche sich mit Wasser unter Bildung von $C_8H_9N_3$ (Imidocrotonitril, $NH[C(CH_3)=CHCN]_2$, lange Nadeln vom Schmp. 222—223°) zersetzt. Bei der Behandlung mit Salzsäure entsteht Cyanaceton, bei der Einwirkung von Wasser ein Körper $C_8H_8N_2O$ (β-Oxydicrotonitril, $O\begin{matrix}\diagup C(CH_3)=CHCN\\ \diagdown C(CH_3)=CHCN\end{matrix}$, Nadeln, welche oberhalb 230° verkohlen und bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid einen Körper $C_8H_6N_2$ liefern) (213). Wird das Gemenge der Natriumverbindungen, wie man es bei der Einwirkung von Natrium auf Cyanmethyl in Gegenwart von Aether erhält, mit Methylcyanid auf 140° erhitzt, so entsteht Kyanmethin (213). (S. unten dimolekulares Cyanäthyl).

---

pag. 243. 215) Wache, Journ. pr. Chem. (2) 39, pag. 245. 216) Henry, Compt. rend. 104, pag. 1618. 217) Fauconnier, Bull. soc. chim. 50, pag. 214. 218) Haller u. Barthe, Ber. 21, pag. 529 Ref. 219) Zelinsky u. Bitschichin, Ber. 21, pag. 3398. 220) Zelinsky, Ber. 21, pag. 3160. 221) Barthe, Ber. 22, pag. 267 Ref. 222) Krafft u. Moye, Ber. 22, pag. 811. 223) Haller u. Held, Ber. 22, pag. 255 Ref. 224) Drouin, Ber. 22, pag. 297 Ref. 225) R. Otto u. Tröger, Ber. 22, pag. 1455. 226) Held, Ber. 22, pag. 407 Ref. 227) Hell und Rothberg, Ber. 22, pag. 1739. 228) Fehling, Ann. 49, pag. 91. 229) Dumas, Compt. rend. 25, pag. 384. 230) Liebig u. Wöhler, Ann. 192, pag. 362. 231) Gerhardt u. Chiozza, Gerhardt, traité 3, pag. 268. 232) Buckton u. Hofmann, Ann. 100, pag. 155. 233) Gerhardt, traité 4, pag. 762; Hacke, Ann. 106, pag. 276. 234) Henry, Ber. 2, pag. 307. 235) Kekulé, Ber. 6, pag. 113. 236) Anschütz u. Schultz, Ann. 196, pag. 48. 237) Limpricht u. v. Uslar, Ann. 88, pag. 133; Gössmann, Ann. 100, pag. 133. 238) Limpricht, Ann. 99, pag. 117. 239) Schiff, Ann. 101. pag. 93. 240) Merz, Zeitschr. 1868, pag. 33; Ber. 3, pag. 710. 241) Merz und Schelnberger, Ber. 8, pag. 918; Merz u. Weith, Ber. 10, pag. 746. 242) Scrugham, Jahresber. 1854, pag. 605; Heim, Ber. 16, pag. 1771. 243) Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 29, pag. 2. 244) Weith, Ber. 6, pag. 210. 245) Cahours, Ann. 108, pag. 319. 246) Hofmann Ann. 142, pag. 221. 247) Gasiorowski u. Merz, Ber. 18, pag. 1002. 248) Nietzki, Ber. 10, pag. 474. 249) Lach, Ber. 17, pag. 1571. 250) Krüss, Ber. 17, pag. 1767. 251) Kopp, Ann. 98, pag. 373. 252) Hofmann, Jahresber. 1862, pag. 335. 253) Radziszewski, Ber. 18, pag. 355. 254) Hofmann u. Buckson, Ann. 100, pag. 129. 255) Pinner u. Klein, Ber. 11, pag. 764. 256) Engelhardt, Journ. f. prakt. Chem. 75, pag. 363. 257) Mendius, Ann. 121, pag. 144; Spica, Jahresb. 1880, pag. 413. 258) Bamberger u. Lodter, Ber. 20, pag. 1709, 259) Giacosa, Ber. 16, pag. 2934; Baumann, Ber. 17, pag 257 Ref. 260) Cahours, Jahresb. 1847 u. 48, pag. 595. 261) Hofmann, Ber. 1, pag. 198. 262) Frankland u. Evans, Journ. chem. soc. 37, pag. 563. 263) Hepp und Spiess, Ber. 9, pag. 1424. 264) Engler, Ann. 133, pag. 144; vergl. Friedburg, Ann. 158, pag. 29. 265) Pinner u. Klein, Ber. 10, pag. 1891. 266) Engler, Ann. 149, pag. 307. 267) Hrnry, Bull. soc. chim. (2) 7, pag. 85. 268) Moe u. L. Mayer, Ber. 16, pag. 2885. 269) Henke, Ann. 106, pag. 284. 270) Cloëz, Ann. 115, pag. 23. 271) Engler, Ann. 133, pag. 146. 272) Henry, Ber. 2, pag. 307. 273) Pinner u. Klein, Ber. 11, pag. 4. 274) E. Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. (2) 5, pag. 35. 275) Engler, Ann. 149, pag. 310. 276) Krafft u. v. Hansen, Ber. 22, pag. 803. 277) A. W. Hofmann, Ber. 7, pag. 518. 278) A. W. Hofmann, Ber. 7, pag. 1293. 279) Cannizzaro, Ann. 96, pag. 246. 280) Barbaglia, Ber. 5, pag. 271. 281) Mann, Ber. 14, pag. 1645. 283) Radziszewski, Ber. 3, pag. 198. 284) Anschütz u. Emery, Ber. 20, pag. 1390. 285) Frankland

Die gechlorten Acetonitrile bilden farblose Flüssigkeiten von stechendem Geruche, die Augen heftig zu Thränen reizend; sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie bilden mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure feste, krystallinische, durch Wasser zersetzliche Produkte. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren werden sie in die entsprechenden gechlorten Essigsäuren und Ammoniak zerlegt (36).

Chloracetonitril, CH_2ClCN. Aus Chloracetamid, $CH_2ClCONH_2$, und Phosphorsäureanhydrid (36) (37). Siedep. 123—124° bei 756 Millim. B. Spec. Gew. 1·204 bei 11·2°. Liefert beim Behandeln mit Kalkmilch oder Kalilauge Glycolsäure (38), mit Anilin Anilidoacetonitril (37) (169).

Chloracetonitril-Aluminiumchlorid, $CH_2ClCN \cdot Al_2Cl_6$ (207).

Dichloracetonitril, $CHCl_2CN$. Aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid. — Siedep. 112—113° bei 756 Millim. B. Spec. Gew. 1·374 bei 11·4° (36) (169). Liefert beim Kochen mit Kalkmilch oder Kalilauge Dichloressigsäure (38), mit Salzsäure ein unbeständiges, in Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt, das beim Erhitzen auf 140° in ein polymeres Dichloracetonitril (diamantglänzende Prismen vom Schmp. 69–70°) übergeht (39).

---

u. Tompkins, Journ. chem. soc. 37, pag. 566. 286) Pinner, Ber. 17, pag. 2010. 287) Reimer. Ber. 13, pag. 742; 14, pag. 1797. 288) Jackson u. Field, Jahresber. 1878, pag. 418, 1880, pag. 480. 289) Claisen, Ber. 12, pag. 626. 299) Jackson u. White, Jahresber. 1879, pag. 389, 1880, pag. 480. 300) Dieselben, Jahresber. 1880, pag. 482. 301) Jackson u. Lowery, Ber. 10, pag. 1210; Jahresber. 1881, pag. 395. 302) Mabery u. Robinson, Ber. 15, pag. 1758. 303) Mabery u. Jackson, Ber. 11, pag. 56. 304) H. Salkowski, Ber. 17, pag. 505. 305) Radziszewski, Ber. 3, pag. 198. 306) W. H. Perkin, Ber. 16, pag. 340. 307) Bamberger, Ber. 19, pag. 2635. 308) Gabriel u. Borgmann, Ber. 16, pag. 2064. 309) Czumpelik, Ber. 3, pag. 472. 310) Gabriel, Ber. 14, pag. 2341. 311) Tiemann, Ber. 14, pag. 1967. 312) Plöchl, Ber. 13, pag. 2118. 313) Plöchl, Ber. 14, pag. 1139. 314) Laurent u. Gerhardt, Ann. 28, pag. 265; Robson, Ann. 81, pag. 127. 315) Reinecke u. Beilstein, Ann. 136, pag. 173. 316) Tiemann u. Piest, Ber. 14, pag. 1982. 317) Cech, Ber. 11, pag. 246. 318) Tiemann u. Piest, Ber. 15, pag. 2028. 319) Gabriel, Ber. 15, pag. 834. 320) Friedländer, Ber. 17, pag. 236. 321) Friedländer u. Mähly, Ann. 229, pag. 229. 332) Fittig u. Ramsay, Ann. 168, pag. 246. 323) Weith, Ber. 6, pag. 419. 324) Weith, Ber. 7, pag. 722. 325) Merz u. Weith, Ber. 10, pag. 751. 326) Heim, Ber. 16, pag. 1775. 327) Sandmeyer, Ber. 17, pag. 2653. 328) Cahn, Ber. 19, pag. 756. 329) Gabriel u. Otto, Ber. 20, pag. 2222. 330) Nourrisson, Ber. 20, pag. 1016. 331) Gabriel, Ber. 20, pag. 2231. 332) Beilstein u. Kreusler, Ann. 144, pag. 175. 333) Paterno u. Spica, Ber. 8, pag. 441. 334) Fittig u. Kiesow, Ann. 156, pag. 245. 335) A. W. Hofmann. Ber. 7, pag. 520. 336) Erlenmeyer u. Lipp, Ann. 219, pag. 186. 337) Tiemann u. Köhler, Ber. 14, pag. 1979. 338) Jacoby, Ber. 19, pag. 1515. 339) Radziszewski u. Wispek, Ber. 18, pag. 1280. 340) Bornemann, Ber. 17, pag. 1470. 341) Kreysler, Ber. 18, pag. 1706. 342) Birukoff, Ann. 240, pag. 286. 343) Francksen, Ber. 17, pag. 1229. 344) A. W. Hofmann, Ber. 17, pag. 1914. 345) Effront, Ber. 27, pag. 2332. 346) A. W. Hofmann, Ber. 18, pag. 1824. 347) Beran, Ber. 18, pag. 138. 348) Pahl, Ber. 17, pag. 1236. 349) Peine, Ber. 17, pag. 2115, 350) Grimaux, Bull. soc. chem. 13, pag. 26. 351) Limpricht, Ann. 98, pag. 261. 352) Henry, Ber. 2, pag. 491. 353) Lach, Ber. 17, pag. 1572. 354) Lobry de Bruyn, Ber. 17, pag. 18 Ref. 355) Griess, Ber. 8, pag. 859. 356) Smith, Journ. f. prakt. Chem. (2) 16, pag. 218. 357) Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. (2) 16, pag. 53. 358) Klepl, Journ. f. prakt. Chem. (2) 28, pag. 203. 359) Cannizzaro, Ann. 117, pag. 246. Völkel, Ann. 52, pag. 361. 361) O. Müller, Ber. 4, pag. 980. 362) Spiegel, Ber. 14, pag. 239. 363) Tiemann u. Friedländer, Ber. 14, pag. 1967. 364) Will u. Laubenheimer, Ann. 199, pag. 156. 365) Plöchl u. Blümlein, Ber. 16, pag. 1290. 366) Ahrens, Ber. 20, pag. 2952. 367) Gabriel,

Trichloracetonitril, CCl_3CN. Aus Trichloracetamid durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid (40) (36). Beim Behandeln von Acetonitril mit Chlor (26). Siedep. 83—84° bei 759 Millim. B. Spec. Gew. 1·439 bei 12·2° (36) (169). Verbindung mit Aluminiumchlorid (207). Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak bei 100° Trichloracetamid (36) und mit Kalkmilch oder Kalilauge Chloroform und Kohlensäure (38). Wird sein Salzsäureadditionsprodukt erhitzt oder besser, lässt man das mit trockner Salzsäure gesättigte Trichloracetonitril längere Zeit in directem Sonnenlicht stehen, so wird es polymerisirt zu

Perchlortrimethylkyanidin, $(CCl_3CN)_3 = (CCl_3)_3(CN)_3$ (41). Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von polymerem Cyanameisensäureester mit Phosphorpentachlorid (42). Er krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern oder Prismen vom Schmp. 96°, ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bleibt er unverändert, wird dagegen von kochender wässriger oder kalter alkoholischer Kalilauge in Chloroform und Cyanursäure gespalten (41). Liefert beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak zweifach amidirte Cyanursäure, $C_3N_3(NH_2)_2OH$, und mit wässrigem Methylamin zweifach methylamidirte Cyanursäure, $C_3N_3(NHCH_3)_2OH$ (41). Wird der Körper mit

---

Ber. 20, pag. 2499. 368) BAEYER u. PAPE, Ber. 17, pag. 447. 369) STANLEY KIPPING, Ber. 21, pag. 42. 370) KLIPPERT, Ber. 9, pag. 1767. 371) BIEDERMANN, Ber. 5, pag. 703. 372) IRELAN jun., Zeitschr. 1869, pag. 612. 373) W. WISLICENUS, Ann. 233, pag. 101. 374) SANDMEYER, Ber. 18, pag. 1496. 375) G. MÜLLER, Ber. 19, pag. 1491; 18, pag. 2485. 376) BRÖMME, Ber. 20, pag. 524. 377) HALLER, Ber. 19, pag. 15 Ref.; 20, pag. 563 Ref. 378) PINNER u. LIFSCHÜTZ, Ber. 20, pag. 2355. 379) GENVRESSE, Bull. soc. chim. 49, pag. 579. 380) GABRIEL u. WEISE, Ber. 20, pag. 3197. 381) BRÖMME, Ber. 20, pag. 521 382) TIEMANN. MILLER u. SPILKER, Ber. 20, pag. 3082. 383) V. MEYER, Ber. 20, pag. 3289. 384) KLASON, Journ. f. prakt. Chem. 35, pag. 82. 385) KRAFFT, Ber. 22, pag. 1759. 386) GLOCK, Ber. 21, pag. 2659. 387) LEUCKART, Ber. 19, pag. 175. 388) NIEMENTOWSKI, Ber. 21, pag. 1534. 389) HALLER, Ber. 21, pag. 354 Ref. 390) BARTHE, Ber. 21, pag. 529 Ref. 391) HALLER, Ber. 21, pag. 644 Ref. 392) KNOEVENAGEL, Ber. 21, pag. 1344. 393) CAHN, Ber. 21, pag. 3082. 394) HINRICHSEN, Ber. 21, pag. 3082. 395) RATTNER, Ber. 21, pag. 1318. 396) PÄPCKE, Ber, 21, pag. 1331. 397) EICHELBAUM, Ber. 21, pag. 2680. 398) JANSSEN, Ann. 250, pag. 136. 399) V. MEYER, Ann. 250, pag. 118. 400) NEURE, Ann. 250, pag. 143. 401) FROST, Ann. 250, pag. 156. 402) A. MEYER, Ber. 21, pag. 1314. 403) ROSSOLYMO, Ber. 22, pag. 1233. 404) v. RICHTER, Ber. 21, pag. 2477. 405) HAUSKNECHT, Ber. 22, pag. 327. 406) HALLER, Ber. 22, pag. 439 Ref. 407) BARTHE, Ber. 22, pag. 400 Ref. 408) WARREN, Ber. 21, pag. 838 Ref. 409) A. W. HOFMANN, Ann. 144, pag. 114, 146, pag. 107. 410) A. W. HOFMANN, Ber. 3, pag. 766. 411) GAUTIER, Ann. 142, pag. 294; 146, 119, 124; 149, pag. 29, 311; 151, pag. 239. 412) E. MEYER, Jahresber. 1856, pag. 523. 413) GAUTIER, Ann. 152, pag. 222 Anmerkg. 414) CALMELS, Ber. 17, pag. 607 Ref. 415) GAUTIER, Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 148; LJUBAWIN, Ber. 18, pag. 407 Ref. 416) Jahresber. 1877, pag. 344. 417) SCHMITT, Zeitschr. f. Chem. 1870. pag. 576. 418) GAUTIER, Ann. 149, pag. 155. 419) GAUTIER, Ann. 152, pag. 221. 420) LIEKE, Ann. 112, pag. 316. 421) A. W. HOFMANN, Ann. 146, pag. 116 Anmerkg. 422) SENF, Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, pag. 543); 35, pag. 513. 423) WEITH, Ber. 6, pag. 210. 424) A. W. HOFMANN. Ber. 10, pag. 1095. 425) CECH, Ber. 9, pag. 339. 426) SELL u. ZIEROLD, Ber. 7, pag. 1228. 427) DENNSTEDT, Ber. 13, pag. 232. 428) RÜGHEIMER u. SCHRAMM, Ber. 21, pag. 304. 429) RÜGHEIMER u. HOFFMANN, Ber. 18, pag. 2980. 430) LACHMANN, Ber. 12, pag. 1349. 431) CECH, Ber. 10, pag. 879. 432) SCHNEIDEWIND, Ber. 21, pag. 1329. 433) A. W. HOFMANN, Ber. 17, pag. 1914. 434) A. W. HOFMANN, Ber. 18, pag. 1824.

alkoholischem Ammoniak eingedampft, der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man

Amidodiperchlorkyanidin, $C_5H_2Cl_6N_4 = C_3N_3(CCl_3)_2NH_2$, in Form farbloser, flacher Prismen vom Schmp. 165—166°. Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:



$$(CCl_3CN)_3 + NH_3 = C_5H_2Cl_6N_4 + CHCl_3.$$

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser (41).

Ebenso wird das polymere Trichloracetonitril durch 5—6stündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in

Diamidoperchlormethylkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)(NH_2)_2$, übergeführt. Dieser Körper krystallistirt mit Krystallalkohol in langen glänzenden Pyramiden, die an der Luft Alkohol verlieren, oder alkoholfrei in kurzen sechsseitigen Prismen. Schmp. 235—236°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Liefert beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak zweifach amidirte Cyanursäure, $C_3N_3(NH_2)_2OH$ (41).

Der Körper bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Das salzsaure Salz, $C_4H_4Cl_3N_5 \cdot HCl + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden Blättern, das Platinsalz in orangegelben Prismen. Auch liefert er ein gut krystallisirendes Nitrat und Sulfat (41).

Methylamidodiperchlorkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)_2NHCH_3$. Entsteht wie der entsprechende nicht methylirte Körper aus polymerem Trichloracetonitril und alkoholischem Methylamin. Schmp. 115—117° (41).

Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)NH_4 \cdot NHCH_3$, kann durch Erhitzen der eben erwähnten Monoamidoverbindung mit alkoholischem Methylamin, sowie durch Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit alkoholischem Ammoniak bei 110° dargestellt werden. Schmp. 153—155°. Löslich in Alkohol und Benzol (41).

Dimethyldiamidoperchlomethylkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)(NHCH_3)_2$. Polymeres Trichloracetonitril wird mit alkoholischem Methylamin auf 110° erhitzt. — Schmp. 206—207° Verbindet sich mit Säuren (41).

Bromacetonitril, CH_2BrCN. Brom wirkt auf Acetonitril unter Bildung der Verbindung $CH_2BrCN \cdot HBr$ ein, welche sich mit Wasser zu Bromammonium, essigsaurem Ammoniak und Dimonobromacetamid, $(CH_2BrCO)_2NH$, zersetzt. Man erhält Bromacetonitril durch Einwirkung von Brom auf Jodacetonitril. Es siedet bei 148—150° und hat das spec. Gew. 1·771 bei 12° (44).

Dibromacetonitril, $CHBr_2CN$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Cyanessigsäure, $CH_2(CN)COOH$, neben Bromoform (43).

Jodacetonitril, CH_2JCN, entsteht quantitativ aus Chloracetonitril beim Kochen mit alkoholischem Jodkalium. — Farblose, am Licht sich bräunende Flüssigkeit, welche zu Thränen reizt und schmerzhafte Brandwunden erzeugt. In Wasser unlöslich. Siedep. 186—187°. Liefert mit Silberacetat Acetoxyacetonitril (44).

Knallsäure, $C_2H_2N_2O_2$. Von dieser Säure leiten sich durch Eintritt von Metallen an Stelle der Wasserstoffatome eine Reihe von Salzen ab, von denen das Quecksilbersalz (s. unten) wegen seiner explosiven Eigenschaften zur Bereitung von Zündsätzen eine ausgebreitete technische Verwendung findet. Bereits im Jahre 1800 zeigte Howard (45), dass beim Erhitzen von salpetersaurem Silber oder Quecksilber mit Alkohol und überschüssiger Salpetersäure krystallinische, leicht verpuffende Niederschläge, das Knallquecksilber und das Knallsilber, erhalten werden. Ihre durch Liebig (46) ermittelte Zusammensetzung wurde von Gay-Lussac (47) bestätigt. Was die Constitution der Knallsäure betrifft, so

nahmen LIEBIG und GAY-LUSSAC an, dass aller Stickstoff in Form von Cyan in ihr vorhanden sei. GERHARDT und LAURENT (48) betrachteten sie als Nitroderivat einer Verbindung C_2NH_3, während BERZELIUS (49) die explosiven Eigenschaften der Knallsalze auf das Vorhandensein einer eigenthümlichen Verbindung von Stickstoff und Metall zurückführte. KEKULÉ (50) betrachtet die Knallsäure als Nitroacetonitril, giebt ihr demnach die Formel $CH_2(NO_2)CN$.*) Die Salze der Knallsäure entstehen durch den Eintritt von Metall an die Stelle der beiden an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, welche diese Ersetzbarkeit durch den Einfluss der elektronegativen Gruppen CN und NO_2 erlangt haben. Durch die KEKULÉ'sche Formel wird die Explosivität der Knallverbindungen und werden andere Eigenschaften derselben zwar erklärt, indessen giebt es eine Reihe von Reactionen, welche nur schwierig mit ihr in Einklang zu bringen sind. Es wurden daher von anderer Seite der Knallsäure von der KEKULÉ'schen mehr oder weniger verschiedene Constitutionsformeln beigelegt, auf welche jedoch hier nur hingewiesen werden soll (51).

Die freie Knallsäure scheint ausserordentlich zersetzlich zu sein. Wird nach SCHOLVIEN (52) die möglichst rasch bereitete Mischung einer Lösung des Natriumsalzes der Knallsäure mit Schwefelsäure sofort mit Aether behandelt und die abgehobene Aetherlösung sogleich mit Silbernitrat durchgeschüttelt, so erhält man reines Knallsilber. Lässt man aber die Knallsäure auch nur 10 Minuten in der ätherischen Lösung, so hat sie sich unter Bildung von Metafulminursäure**) und Isocyanilsäure zersetzt (52).

Salze der Knallsäure, Fulminate. Die Knallsäure bildet Salze mit 1 und mit 2 Aeq. desselben Metalls, sowie solche, welche zwei verschiedene Metalle enthalten.

Knallsaures Quecksilber, $C_2N_2O_2Hg$, bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Knallverbindungen.

Knallquecksilber bildet sich aus Knallsilber beim Kochen mit Quecksilber und Wasser (46), sowie aus Knallzink beim Behandeln mit Quecksilberchlorid (56).

Darstellung. Je 50 Grm. Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur in je 600 Grm. Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. gelöst. Die grün gefärbte Lösung giebt man in einen 5 Liter fassenden Rundkolben, welcher weit im Hals ist und raschen Temperaturwechsel verträgt, und trägt, nachdem man die Masse auf 25—30° erwärmt hat, 550 Grm. 25—30° warmen 98·5 proc. Alkohol ein. Man fügt zunächst die Hälfte des Alkohols zu. Es entsteht sofort ein Prasseln durch Bildung grosser Gasblasen. Sobald kleinere aufzutreten beginnen und die Farbe der Flüssigkeit aus hellgelb in rothbraun übergeht, muss weiterer Alkohol nachgegossen werden, weil sonst die Reaction zu heftig wird. Tritt die erwähnte Erscheinung wieder ein, so giebt man von Neuem Alkohol hinzu, so dass die zweite Hälfte des Alkohols je nach den Umständen rascher oder langsamer in 1—4 Portionen eingetragen wird. Bei zu raschem Eingiessen des Alkohols tritt Abscheidung von metallischem Quecksilber ein. Die während der Reaction reichlich sich entwickelnden weissen Dämpfe leitet man zweckmässig durch ein weites Rohr ab. Keinesfalls dürfen sie mit der Flamme in Berührung kommen, da dadurch Explosionen veranlasst werden können. Sobald nach Zusatz allen Alkohols die weissen Dämpfe anfangen zu verschwinden und rothbraunen Platz zu machen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 Liter oder mehr bereitgehaltenen Wassers.

---

*) STEINER erhielt durch Behandlung von fulminursaurem Ammoniak mit concentrirter Schwefelsäure einen Körper, den er für Nitroacetonitril hält (s. unter fulminursaurem Ammoniak).

**) Es werde hier der Name Metafulminursäure nach dem Vorgange von BEILSTEIN (Handbuch, Aufl. 2, Bd. 1, pag. 1154) für diese Säure adoptirt, welche ihr Entdecker SCHOLVIEN Isocyanursäure nennt, weil der Name Isocyanursäure jetzt meist der gewöhnlichen Cyanursäure (Tricarbimid) beigelegt wird (s. Bd. III, pag. 122 u. f.).

Nachdem das abgeschiedene grauweisse Knallquecksilber herausgespült worden ist, kann der Kolben sofort wieder von neuem beschickt werden. Bei einiger Uebung kann man mit 2 Kolben in einem halben Tage bequem 1 Kgrm. Knallquecksilber darstellen (53, 54). Die Operation ist gefahrlos (54); indessen ist es noch bequemer, anstatt bei der Darstellung des Knallquecksilbers den Alkohol zur Quecksilberlösung zu geben, umgekehrt die letztere in den Alkohol unter fortwährendem Umschütteln einzutragen, weil in diesem Falle das Auftreten rother Dämpfe, also eine gefahrbringende Reaction überhaupt nicht eintritt. Man kann auf diese Weise mehrere 100 Grm. Quecksilber auf einmal verarbeiten; auch braucht man die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Falls die Reaction nicht spontan anfängt, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohr als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Die Reaction geht ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmählich absetzt. Wenn man auf 25 Grm. Quecksilber, 300 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·34) und 250 Grm. Alkohol (90%) verwendet, so gelingt es, ein vollkommen farbloses Präparat zu erhalten (55).

Wenn man eine von salpetrigen Gasen freie Lösung von Quecksilber in Salpetersäure mit Alkohol behandelt, so entsteht kein Knallquecksilber, sondern eine andere Quecksilberverbindung (s. unten).

Das Knallquecksilber krystallisirt aus kochendem Wasser in seideglänzenden, sehr zart anzufühlenden Nadeln (46), welche ½ Mol. Krystallwasser enthalten, während das bei der Darstellung ausfallende wasserfrei ist (57). Es ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Es besitzt einen süsslichen metallischen Geschmack und ist sehr giftig. Sein spec. Gew. beträgt 4·42 (58). Es verpufft in trocknem Zustande sehr heftig beim Erhitzen, durch Reiben und Schlag, ebenso in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure.

Nach Versuchen von BERTHELOT und VIEILLE (58) geht dabei die Zersetzung des Knallquecksilbers in sauerstofffreier Atmosphäre nach folgender Gleichung vor sich:



$$C_2N_2O_2Hg = 2CO + 2N + Hg.$$

3 Grm. Knallsilber lieferten thatsächlich im Mittel 234·2 Cbcm. Gas. Dabei entwickelte 1 Grm. eine Wärmemenge von 403·5 Cal., eine Quantität, welche hinreichend ist, um die entstandenen gasförmigen Produkte auf 4200° zu erhitzen. Der Druck auf die Stahlröhren, in welchen die Verpuffung des Knallquecksilbers vorgenommen wurde, war geringer als bei Anwendung gleicher Mengen Schiessbaumwolle. Die heftigere Wirkung des Knallquecksilbers muss daher darauf zurückgeführt werden, dass die Zersetzung in unendlich kurzer Zeit erfolgt, dass die entstehenden Produkte sich gar nicht dissociiren und dass die Masse des Knallquecksilbers sehr dicht ist, so dass im ersten Moment die entstehenden gasförmigen Produkte nur einen sehr kleinen Raum ausfüllen und daher auf ihre Umgebung einen ausserordentlich hohen Druck ausüben. In der That zeigte sich bei einem Experiment, bei welchem Knallquecksilber am Boden einer Stahlbombe zur Explosion gebracht wurde, die Stelle, wo es sich befunden hatte, eingedrückt, wenngleich der schliessliche Druck kaum 50 Atmosphären betrug.

Lässt man Chlor auf unter Wasser befindliches Knallquecksilber einwirken, so erhält man Chlorpikrin, Chlorcyan und Quecksilberchlorid (63), während bei der Einwirkung von Brom Dibromnitroacetonitril gebildet wird, wahrscheinlich neben Brompikrin (66); ebenso liefert Jod mit Knallquecksilber, welches sich unter Aether befindet, Dijodnitroacetonitril (67). Beim Kochen von Knallquecksilber unter Wasser mit Zink, Kupfer oder Silber erhält man Knallzink, Knallkupfer, Knallsilber, bei der Behandlung von Knallquecksilber mit Wasser und Natriumamalgam Knallnatrium (s. unten).

Verdünnte Salzsäure zersetzt Knallquecksilber unter Bildung von Ameisensäure und Hydroxylamin. Die Zersetzung erfolgt glatt nach der Gleichung:



$$C_2N_2O_2Hg + 2HCl + 4H_2O = 2HCOOH + 2NH_3O + HgCl_2 \ (59).$$

Lässt man concentrirte Salzsäure einwirken, so bildet sich Kohlensäure, Kalomel, Hydroxylamin und wenig Blausäure (60, 61). Bei der Einwirkung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure tritt neben Hydroxylamin stets Ammoniak auf. Leitet man Chlorwasserstoff unter Ausschluss von Wasser auf Knallquecksilber unter Aether, so nimmt der Aether eine Verbindung (Knallsäure?) auf, die nach dem Verdunsten desselben explosionsartig sich zersetzt. Wird die ätherische Lösung mit Ammoniak geschüttelt, so setzt sich nach einiger Zeit aus der vom Aether und einem gelben Niederschlag getrennten, gelbbraunen, ammoniakalischen Flüssigkeit ein krystallinischer Körper $C_3H_4N_4O_2$ (vielleicht Fulminuramid) ab. Wird nach Trennung desselben das quecksilberhaltige Filtrat zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, nach dem Erkalten filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser im Wesentlichen zwei Verbindungen auf, nämlich α-Isofulminursäure und einen anderen Körper, der vielleicht Amidofulminursäure ist (s. unten) (59). Verdünnte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Hydroxylamin, Ammoniak und Kohlensäure (60, 62). Einwirkung von Salpetersäure (75).

Schwefelwasserstoff zersetzt feuchtes Knallquecksilber unter Bildung von Schwefelquecksilber, Rhodanammonium und Kohlensäure (63, 62). Lässt man dagegen trocknes Schwefelwasserstoffgas unter guter Kühlung auf trocknes Knallquecksilber einwirken, welches sich unter trocknem Aether befindet, so entsteht zunächst neben Schwefelquecksilber ein Additionsprodukt von Schwefelwasserstoff und Knallsäure, $C_2H_4N_2O_2S$, das aus dem Aether bei freiwilliger Verdunstung in mikroskopischen Säulchen krystallisirt. Dieses Additionsprodukt ist sehr leicht zersetzlich; in der ätherischen Lösung zerfällt es schon unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels und in trocknem Zustand verpufft es noch unter 100° unter Zurücklassung von Schwefel.

Mit Wasser oder leichter noch mit ammoniakhaltigem Wasser zerfällt das Additionsprodukt quantitativ in Rhodanammonium und Kohlensäure. In ätherischer Lösung liefert es bei weiterer Behandlung mit trockenem Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, Rhodanammonium und Oxalsäure ($2C_2H_4N_2O_2S + H_2S = 2CNSNH_4 + C_2O_4H_2 + S$ (64, 65).

Aehnlich wie verdünnte Schwefelsäure wirken auch Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure auf das Knallquecksilber (60).

Rhodanwasserstoffsäure zersetzt dasselbe unter Bildung von Kohlensäure, Rhodanammonium und Rhodanquecksilber ($C_2N_2O_2Hg + 4CNSH + 2H_2O = 2CO_2 + Hg(CNS)_2 + 2NH_4 \cdot CNS$) (59).

Kochende Kalilauge scheidet ohne Ammoniakentwicklung aus Knallquecksilber Quecksilberoxyd ab, wobei sich vielleicht knallsaures Quecksilberoxyd-Kali bildet. Aehnlich wirkt Baryt, Strontian und Kalk (46, vergl. 57). Eine 30 bis 35° warme Ammoniaklösung kann ungefähr das vierfache ihres Gewichts an Knallquecksilber lösen, das beim Erkalten in zolllangen, schön ausgebildeten Säulen ausfällt. Wird die Lösung auf 60° erwärmt, so tritt Quecksilberoxydabscheidung ein, es bilden sich Harnstoff, Guanidin und zwei isomere Nitrokörper der Formel $C_7H_{13}N_{11}O_3$ (Fulmitetraguanurat); auch beim Erwärmen von Knallquecksilber mit Ammoniak unter Druck auf 70° bildet sich eine dieser beiden Nitroverbindungen neben einer anderen von der Formel $C_6H_{11}N_9O_3$ (Fulmitriguanurat), deren Lösung in Wasser zwar neutral reagirt, die aber dennoch mit den meisten Metallen charakteristische Salze liefert, so ein Silbersalz $C_6H_9N_9O_3 \cdot Ag_2$ (64, 68). Diese Körper sind wahrscheinlich als Abkömm-

linge der Fulminursäure und des Guanidins zu betrachten (65). Alkoholisches Ammoniak liefert mit Knallquecksilber bei 80° der Hauptsache nach fulminursaures Salz und kohlensaures Ammoniak (65). Anilin wirkt sehr heftig auf trocknes Knallquecksilber ein. Wendet man letzteres feucht an und verdünnt das Anilin mit dem gleichen Volum Alkohol, so verläuft die Reaction ruhiger; es bilden sich Monophenylharnstoff und Diphenylguanidin. Die analogen Produkte entstehen bei Anwendung von Paratoluidin und Naphtylamin (69, 68).

Beim Kochen von Knallquecksilber mit wässrigen Chloralkalien, Salmiak oder Jodkalium bildet sich fulminursaures Salz (53, 57), ebenso bei längerem Kochen von Knallquecksilber mit Wasser (70).

Rhodanammonium zersetzt das Knallquecksilber ebenfalls unter Bildung von Fulminursäure nach der Gleichung: $2C_2N_2O_2Hg + 2H_2O + 2CNS \cdot NH_4 = C_3H_2N_3O_3 \cdot NH_4$ (fulminursaures Ammoniak) $+ (CNS)_2Hg + HgO + CO_2 + 2NH_3$ (59).

Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure, Zink und Ammoniak wird aller Stickstoff des Knallquecksilbers in Ammoniak, aller Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt (60).

Es gelingt nicht, durch Behandeln von Knallquecksilber mit Jodalkylen das Metall durch Alkyl zu zersetzen (60, 61, 72). Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken sehr energisch auf Knallquecksilber ein (61). Schwefeläthyl erzeugt in Gegenwart von Wasser oder Alkohol bei der Einwirkung auf Knallquecksilber bei 100° Schwefelquecksilber, fulminursaures Ammoniak und fulminursaures Quecksilber, auch Schwefelkohlenstoff liefert unter den gleichen Verhältnissen Schwefelquecksilber und fulminursaures Ammoniak; bei Anwendung von wasserfreiem Schwefelkohlenstoff entstehen jedoch andere Produkte (71). Trägt man feuchtes Knallquecksilber in eine warme concentrirte Schwefelharnstofflösung ein, so erhält man Schwefelharnstoff-Rhodanquecksilber, Kohlensäure, Schwefelquecksilber und Harnstoff (52).

Das Knallquecksilber bildet mit verschiedenen anderen Salzen Doppelsalze.

Knallquecksilber-Jodkalium, $2C_2N_2O_2Hg + KJ$. Kleine, weisse, explosive Blättchen (57).

Quecksilberfulminat-Cyankalium, $C_2N_2O_2Hg + KCN$. Farblose, nadelförmige Krystalle. Versetzt man die grünlich gelbe Lösung von Knallquecksilber in Cyankalium mit einer verdünnten Säure bis zur Zersetzung des Cyankaliums, so fällt Knallquecksilber unverändert aus. Dies Verhalten kann zur Reinigung des Knallquecksilbers verwandt werden (65).

Quecksilberfulminat-Sulfocyankalium, $C_2N_2O_2Hg + CNSK$. Schön ausgebildete, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen (65).

Quecksilberfulminat-Sulfocyanammonium, $C_2N_2O_2Hg + CNSNH_4$. Dem Kaliumsalz ähnliche Blättchen (65).

Das Knallquecksilber wird in grossen Mengen zum Füllen der Zündhütchen gebraucht. Die Zündhütchen sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt und sind, um ein Auseinanderspringen während des Entzündens zu vermeiden, häufig an den Seiten gespalten. Um Zündhütchen zu füllen, reibt man 100 Thle. Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern oder Walzen von Buchsbaumholz mit 30 Thln. Wasser fein und setzt zu dem Brei 50 Thle. Salpeter oder 62·5 Thle. Salpeter und 29 Thle. Schwefel oder 60 Thl. Mehlpulver. Man trocknet auf Papierunterlagen, körnt mittelst Haarsieben und trocknet die Körner, indem man sie auf Papierunterlagen in flachen Holzkästen ausbreitet, weiter. In manchen Fabriken presst man auf das Korn im Hütchen ein kleines Kupferplättchen, in anderen überkleidet man es mit einer weingeistigen Lösung von Schellack, Mastix oder Sandarak, welche indessen eine oxydirende Wirkung auf das Kupfer ausüben und daher zweckmässiger durch eine Auflösung von Mastix in Terpentinöl ersetzt werden. Das Korn wird im Hütchen mit einer Harzauflösung befestigt und zum

Schutze vor Feuchtigkeit mit dieser Lösung überzogen. Es genügt 1 Kgrm. in Knallquecksilber verwandeltes Quecksilber, je nach den Umständen zur Füllung von 40000 bis gegen 58000 Zündhütchen. In neuerer Zeit hat man nicht ohne Erfolg versucht, das Knallquecksilber durch ein Gemenge von Bleipikrat und Kaliumchlorat zu ersetzen versucht (WAGNER, FISCHER, Handb. d. chem Technologie, Aufl. XII, pag. 150).

Knallnatrium, $C_2N_2O_2Na_2 + 2H_2O$. Zur Darstellung behandelt man Knallquecksilber, welches in Wasser vertheilt ist, mit Natriumamalgam und verdunstet die so erhaltene Lösung über Schwefelsäure und Kalk. Grosser Ueberschuss von Natrium ist zu vermeiden. — Glänzende Prismen. Explodirt heftig beim Erhitzen oder Reiben in trocknem Zustand. Die durch Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen mit Papier gereinigten Krystalle sind im Exsiccator beständig, während die noch mit Mutterlauge behafteten auch ohne äussere Ursache im Exsiccator explodiren. Verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Liefert bei der Elektrolyse kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und eine humusartige Substanz. Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure entstehen auch bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd (73, 60, 52).

Natriumquecksilberfulminat, $C_2N_2O_2Na_2 \cdot C_2N_2O_2Hg + 4H_2O$, bildet sich, wenn in Wasser vertheiltes Knallquecksilber mit Natriumamalgam bis zum Verschwinden jenes Körpers behandelt wird, sowie beim Auflösen von Knallquecksilber in Knallnatriumlösung. — Grosse, farblose, leicht in Wasser lösliche Blätter (73).

Knallsilber (HOWARD's Knallsilber), $C_2N_2O_2Ag_2$, entsteht bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Knallnatriumlösung (74) und beim Schütteln einer ätherischen Knallsäurelösung mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber (52), sowie beim Kochen von Knallquecksilber mit Silberpulver und Platinfeile (46). Zur Darstellung löst man 1 Thl. Silber in 20 Thln. Salpetersäure von 40° B., fügt zur Lösung 27 Thle. 86proc. Weingeist hinzu, erhitzt bis zum Aufwallen, nimmt dann vom Feuer, versetzt, um das Aufwallen zu mässigen, nochmals mit 27 Thln. Weingeist. Beim Erkalten krystallisirt das Knallsilber (1 Thl.) aus (75). Von salpetriger Säure freies salpetersaures Silber liefert beim Kochen mit Weingeist kein Knallsilber; letzteres bildet sich jedoch, sobald man in die weingeistige Höllensteinlösung salpetrige Dämpfe einleitet (76). — Explosiver als Knallquecksilber. Krystallisirt in farblosen, undurchsichtigen, glänzenden Nadeln. Wenig in kaltem, in 36 Thln. kochendem Wasser löslich (75), reichlicher in Ammoniak. Am Licht veränderlich. Verpufft in Chlorgas (77). Beim Kochen von Knallsilber mit Wasser und Kupfer oder Quecksilber bildet sich Knallkupfer oder Knallquecksilber (46). Einwirkung von Salzsäure (78). Wässrige Alkalien und alkalische Erden, sowie Magnesia scheiden beim Kochen allmählich nicht ganz die Hälfte des im Knallsilber enthaltenen Silbers als Oxyd ab, während die Doppelverbindungen von Knallsilber mit den knallsauren Salzen der betreffenden Metalle in Lösung gehen. Dieselben Doppelverbindungen entstehen beim Behandeln des Knallsilbers mit zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Mengen von Schwefelmetalllösungen. Wässrige Lösungen von Chloralkalien fällen, selbst im Ueberschuss angewandt, nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber, während die betreffenden Doppelverbindungen in Lösung gehen (71, 75).

Knallsilber-Kalium, $C_2N_2O_2AgK$. Man zersetzt 1 Mol. Knallsilber mit 1 Mol. Chlorkalium in wässriger Lösung unter Kochen (46). — Weisse, glänzende, leicht lösliche Blätter. Löslich in 8 Thln. kochenden Wassers. Salzsäure, unter Umschütteln zur Lösung gesetzt, entzieht zunächst das Kalium und erst dann bleibt Chlorsilber ungelöst.

Knallsilbernatrium, $C_2N_2O_2AgNa$. Metallglänzende Blättchen (48).

Knallsilber-Ammoniak, $C_2N_2O_2AgNH_4$. Krystallisirt aus einer Lösung von Knallsilber in heissem, wässrigen Ammoniak in farblosen, glänzenden Krystallkörnern. Verpufft heftiger als Knallsilber; explodirt selbst unter der Flüssigkeit bei Berührung mit einem harten Gegenstand, doch pflanzt sich die Verpuffung nicht fort, wenn die Flüssigkeit überschüssiges Ammoniak hält. In Wasser sehr schwer löslich.

Knallsilber-Baryum. Schmutzig-weisse Krystallkörner. Heftig verpuffend.

Knallsilber-Strontium. Schmutzig-weisse Krystallkörner.

Knallsilber-Calcium. Kleine, gelbe Krystallkörner.

Knallsiber-Magnesium. Rosenrothes Pulver oder weisse, fadenförmige Krystalle.

Knallsilber-Quecksilber. Kleine, glänzende Nadeln. Aus dem nachfolgend beschriebenen sauren Silbersalz durch Einwirkung von Quecksilberoxyd unter kochendem Wasser oder aus Knallsilber, das man nicht zu lange mit Quecksilber und Wasser kocht, darstellbar (46).

Saures knallsaures Silber, $C_2N_2O_2HAg$, fällt als weisses Pulver, wenn man die Lösung eines Knallsilber-Alkalis mit nicht überschüssiger Salpetersäure versetzt. Krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es leicht löslich ist. Röthet Lakmus und geht beim Kochen mit Silberoxyd in Knallsilber, mit Quecksilberoxyd in Knallquecksilber über (46).

Knallzink, $C_2N_2O_2Zn$. Man lässt 1 Thl. Knallquecksilber mit 2 Thln. Zinkfeile unter Wasser stehen, bis alles Quecksilber gefällt ist und lässt das Filtrat freiwillig verdunsten. — Wasserhelle, rhombische Tafeln, nicht in Wasser, aber in wässrigen Alkalien löslich. Durch den Stoss, beim Erhitzen, sowie bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure verpuffend.

Saures knallsaures Zink. Man versetzt eine aus Knallquecksilber und Zink frisch bereitete Lösung von Knallzink mit überschüssigem Barytwasser, wodurch ein Theil Zink abgeschieden wird, fällt sodann den Barytüberschuss durch Einleiten von Kohlensäure und aus dem Filtrat durch die nöthige Menge Schwefelsäure das Baryum. Sättigt man die so erhaltene Lösung des sauren Zinksalzes mit Basen, wie Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia u. s. w., so erhält man gut krystallisirende Doppelsalze (79, 46).

Knallkupfer. Man kocht Knallquecksilber oder Knallsilber mit Wasser und Kupfer. — Grüne Krystalle oder grünblaues Pulver (46). Behandelt man eine Lösung in überschüssigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man neben Schwefelkupfer Harnstoff und Rhodanammonium (80). Verhalten gegen den elektrischen Strom (408).

Verbindung, $C_2H_2Hg_3N_2O_8[C_2H_2 \cdot 2HgO \cdot (NO_3)_2Hg$ (?)]. Dieser Körper bildet sich, wenn man Alkohol (12 Thle. vom spec. Gew. 0·80) auf eine von salpetrigen Gasen freie Lösung von Quecksilber (1 Thl.) in Salpetersäure (12 Thle. vom spec. Gew. 1·30) einwirken lässt. — Fällt, wenn er sich langsam in der Kälte bildet, in federartigen, tafelförmigen Krystallen aus und krystallisirt aus heisser, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. concentrirte Säure und 4 Vol. Wasser) in kleinen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Salzsäure und concentrirter Salpetersäure unter Zersetzung. Explodirt durch Schlag, sowie bei raschem Erhitzen auf 120—130°; bei langsamer Steigerung der Temperatur zersetzt er sich, ohne zu explodiren, Kalilauge entzieht dem Körper 2 Mol. Salpetersäure unter Bildung von $C_2H_4Hg_3O_3$ $(C_2H_2 \cdot 2HgO \cdot Hg(OH)_2)$, durch oxalsaures Kalium wird an die Stelle von 2 Mol. Salpetersäure 1 Mol. Oxalsäure gesetzt. Es entsteht $C_4H_2Hg_3O_6(C_2H_2 \cdot 2HgO \cdot C_2O_4Hg)$. Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff tritt ein mercaptanartiger Geruch auf. Erwärmt man den Körper mit Salpetersäure und Alkohol unter Zusatz von etwas rauchender Säure, so wird er in Knallquecksilber verwandelt (81)

Wie bereits oben erwähnt wurde, zersetzt sich die Knallsäure in ätherischer Lösung in Isocyanilsäure und Metafulminursäure.

Metafulminursäure (Isocyanursäure), $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$.

Darstellung. Ca. 200 Grm. Knallquecksilber werden mit etwa 800 Cbcm. Wasser übergossen und mit Natriumamalgam behandelt, bis durch Schwefelammonium kein Quecksilber mehr in der Lösung nachzuweisen ist. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. Je 250 Cbcm. dieser Flüssigkeit trägt man allmählich und unter Kühlung in 500 Cbcm. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) ein, schüttelt die gelb oder rosenrothgefärbte, bei schlechter Kühlung stark nach Blausäure riechende Lösung sofort mit Aether aus und entfernt den Aetherauszug möglichst rasch von der wässrigen Flüssigkeit. Unter starker Temperaturerhöhung geht nach kurzer Zeit in der Aetherlösung die Umwandlung der Knallsäure in Metafulminursäure und Isocyanilsäure vor sich. Man entfernt nun den grössten Theil des Aethers durch Hindurchsaugen eines Luftstroms und gleichzeitiges Einsetzen des die Lösung enthaltenden Kolbens in heisses Wasser (wobei das Abscheiden von festen Krusten, was zu Explosionen Veranlassung geben kann, durch

Schütteln vermieden werden muss), sodann in Wasser von 30° und schliesslich ohne jede Erwärmung. Dabei scheidet sich schliesslich die Metafulminursäure in krystallinischem Zustand ab. Man filtrirt und wäscht mit Aether. Die ätherische Mutterlauge enthält die Isocyanilsäure (s. unten).

Metafulminursäure löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in kaltem Wasser und in Aether. Krystallisirt beim Erkalten der Lösung in lauwarmem Wasser in glasglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen färbt sich die wässrige Lösung dunkler und zersetzt sich schliesslich unter Gasentwicklung; erhitzt man sie längere Zeit auf 130°, so erhält man als Zersetzungsprodukte lediglich Kohlensäure und Ammoniak. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 81°; verliert über Schwefelsäure ihr Krystallwasser nur sehr langsam und unvollständig. Die so getrocknete Säure bildet wasserfrei, aus absolutem Aether umkrystallisirt, ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 105° noch nicht schmilzt und bei 106° sich unter starker Explosion zersetzt. Die wasserfreie Säure explodirt bei starkem Reiben im Mörser, ist in Alkohol leicht, schwer in Aether löslich. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Hydroxylamin, mit concentrirter Kalilauge unter Bildung von Ammoniak. Die Säure verwandelt sich bei mehrmonatlichem Stehen vollständig in β-Isofulminursäure (s. unten) (52).

Die Metafulminursäure ist eine dreibasische Säure.

Metafulminursaures Kalium, $C_3N_3O_3K_3$. Durch Mischen der alkoholischen Lösungen der Säure und von Kalihydrat dargestellt. — Gelb gefärbt, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Einfach saures metafulminursaures Ammoniak, $C_3N_3O_3H(NH_4)_2$, fällt als citronengelber Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit 12proc. alkoholischem Ammoniak, sowie beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung der Säure. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen.

Zweifach saures metafulminursaures Ammoniak, $C_3N_3O_3H_2NH_4$. Krystallisirt beim Stehen der kalt bereiteten Lösung des vorhergehenden Salzes aus. Nach dem Trocknen weisses oder etwas gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser ebenso wie das vorhergehende Salz.

Einfach saures metafulminursaures Methylamin, $C_3N_3O_3H(NH_3CH_3)_2$. Wie das entsprechende Ammoniaksalz bereitet. Kleine gelbe Nadeln.

Einfach saures metafulminursaures Silber, $C_3N_3O_3HAg_2 + H_2O$. Salpetersaures Silber erzeugt in der wässerigen Lösung der Säure einen zinnoberrothen, gallertartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein sehr explosives zinnoberrothes oder ziegelrothes Pulver darstellt. Dem secundären Salz sind häufig geringe Mengen des primären beigemengt. Krystallisirt aus heisser Lösung in kleinen Tafeln. Das Filtrat vom Niederschlag liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine orangegelbe, sich leicht unter Schwarzfärbung zersetzende Fällung. Einwirkung von Jodäthyl auf metafulminursaures Silber (52).

Einfach saures metafulminursaures Blei, $C_3N_3O_3HPb + H_2O$. Entsteht als Fällung beim Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei. Citronengelbes, beim Erhitzen schwach verpuffendes Pulver, nicht in kaltem, sehr schwer in kochendem Wasser löslich. Verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 70° (52).

Die wässrige Lösung der Metafulminursäure giebt ausserdem mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen orangegelben und mit schwefelsaurem Kupfer einen dunkelgrünen Niederschlag (52).

β-Isofulminursäure, $C_3N_3O_3H_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist das Produkt der spontanen Umwandlung der krystallisirten Metafulminursäure (s. oben). Zur Reinigung wird sie mit Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser, durch welches sie nicht zersetzt wird, umkrystallisirt. Sie bildet kleine, glasglänzende Nadeln;

schmilzt wasserhaltig bei 188° und verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmp. der wasserfreien Säure 196°. Löslich in 32 Thln. Wasser von 10°, in 15·2 Thln. 95proc. Alkohols bei 15°. Wird selbst durch concentrirte Salzsäure nicht zersetzt.

β-Isofulminursaures Ammoniak, $C_3N_3O_3H_2 \cdot NH_4$. Die Säure wird mit Ammoniak abgedampft. Nadeln.

β-Isofulminursaures Baryum, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$. Mikroskopische, rhombische Tafeln.

β-Isofulminursaures Silber, $C_3N_3O_3H_2Ag$. Beim Versetzen der wässrigen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln ausfällt. Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Mit schwefelsaurem Kupfer giebt die wässrige Lösung der Säure einen hellgrünen, mit essigsaurem Blei und mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, ebensowenig mit ammoniakalischer Kupferlösung (52).

Isocyanilsäure, $(CNOH)_x$, ist in der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung der Metafulminursäure enthalten (s. oben). Man lässt den Aether über Wasser verdunsten. Die sich abscheidenden Krystalle werden nach der Filtration zunächst mit dem gleichen Gewicht Wasser bei höchstens 40°, dann bei 50° und endlich bei 80° ausgelaugt und schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bis sich mit salpetersaurem Silber keine Metafulminursäure mehr nachweisen lässt. — Schöne farblose Nadeln oder harte, kleine Krystalle. Leicht löslich in kochendem Wasser, in 400 Thln. von 20°, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Concentrirte Salzsäure verändert sie nicht. In der wässrigen Lösung geben Silber-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze keine Fällung. Ammoniak fällt aus der mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung ein orangegelbes Silbersalz, das sich jedoch schnell schwarz färbt. Alkoholische Kalilauge erzeugt in der alkoholischen Lösung der Säure einen braunen Niederschlag, der sich sehr schnell unter Braunfärbung zersetzt. Concentrirte Kalilauge zersetzt die Säure beim Erhitzen unter Bildung einer intensiv rothvioletten Lösung; es entsteht eine Säure, welche ein roth-violett gefärbtes, beim Erhitzen explodirendes, fast unlösliches Bleisalz, $C_5N_4O_6H_4Pb_2$ (?), liefert (52).

Fulminursäure (Isocyanursäure),



$$C_3N_3O_3H_3\left[\begin{matrix}CONH_2 \\ | \\ CH(NO_2)CN\end{matrix},\ \begin{matrix}CHNO_2 \\ \| \\ CN-CONH_2\end{matrix}\ (65),\ (HO)N:C\begin{matrix}\diagup O-C=NH \\ \quad | \\ \diagdown O-C=NH\end{matrix}\ (70)\right].$$

Salze dieser Säure bilden sich, wenn Knallquecksilber mit Chloralkalien oder Jodkalium (53, 157) gekocht oder auch mit Schwefelbaryum, Baryumsulfhydrat (66), Rhodanalkalien (59), alkoholischem Ammoniak (65) behandelt wird.

Fulminursaures Quecksilber bildet sich bei längerem Stehen von Knallquecksilber mit Wasser am Rückflusskühler (70).

Darstellung: 60—75 Grm. Knallquecksilber werden mit 700—800 Cbcm. Wasser und 60 Cbcm. einer kaltgesättigten Salmiaklösung übergossen und so lange damit gekocht, als sich noch Quecksilbersalz abscheidet. Man entfernt dann vom Feuer und versetzt mit Ammoniak, bis kein Mercuriammoniumchlorid mehr fällt, und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Das ausfallende fulminursaure Ammoniak wird durch Waschen mit Wasser und Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt, durch Bleiessig in das basische Bleisalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt (53, 57).

Die wässrige Lösung der Fulminursäure, welche einen Fichtenspahn intensiv rosenroth färbt, hinterlässt nach dem Eindunsten einen Syrup, der zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Aus Weingeist krystallisirt die Säure in kleinen farblosen Säulen. Sie zersetzt sich beim Erhitzen auf 145° und verpufft

schwach bei höherer Temperatur. Ebenso verpuffen die Salze beim Erhitzen. Lässt man concentrirte Salzsäure auf fulminursaures Silber bei 110° einwirken, so wird ein Atom Stickstoff der Fulminursäure als Hydroxylamin abgespalten, die beiden anderen liefern Ammoniak; bei niederer Temperatur spaltet Salzsäure ebenfalls Hydroxylamin ab, daneben entsteht eine stickstoffhaltige Säure (70, vergl. 82 und 53). Alkalien zersetzen die Fulminursäure unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure (57, 82). Ebenso wirkt Bleihyperoxyd und übermangansaures Kalium (82). Beim Erhitzen mit Natronkalk giebt sie nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs als Ammoniak ab (57). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert sie Cyanwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und unter Umständen Oxalsäure (82). Bei der Einwirkung von Chlorkalk liefert sie Chlorpikrin (57), beim Behandeln des Kaliumsalzes mit Brom Dibromacetonitril (50) und unter der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure Trinitroacetonitril (57). Uebergiesst man fulminursaures Kalium mit Alkohol und leitet Salzsäuregas ein, so bildet sich ein Oel von der Formel $C_6H_{11}NO_5$, welches sich beim Aufbewahren zersetzt, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt, mit Ammoniak eine Verbindung $C_6H_{11}NO_5 \cdot NH_3$ (Schmp. 152°) und mit Anilin eine solche von der Formel $C_6H_{11}NO_5 + C_6H_5NH_2$ (Schmp. 81°) liefert. Ebenso reagirt es mit Methylamin und Aethylamin unter Bildung krystallinischer Verbindungen, während bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ein rothbraunes Oel entsteht (70).

Fulminursaures Kalium, $C_3N_3O_3H_2K$. Zur Darstellung verfährt man, wie oben für die Gewinnung des Ammoniaksalzes (s. Darstellung der Fulminursäure) angegeben wurde, unter Anwendung von Chlorkalium statt des Chlorammoniums. — Farblose, stark glänzende, lange Säulen. Zersetzt sich bei 225° noch nicht; verglimmt bei stärkerem Erhitzen. Löst sich in 10 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem, nicht in Alkohol und Aether (53, 57).

Fulminursaures Ammoniak, $C_3N_3O_3H_2NH_4$. S. Darstellung der Fulminursäure. — Stark lichtbrechende monokline Krystalle oder feine Nadeln. Verändert sich nicht bei 150°. Löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Weingeist und Aether (53). Bildet mit Rhodanquecksilber die Doppelsalze: $2C_3N_3O_3H_2 \cdot NH_4 + 3(CNS)_2Hg$ (Schmp. 150°), $C_3N_3O_3H_2NH_4 + (CNS)_2Hg$ (Schmp. 161°), $3C_3N_3H_2NH_4 + 2(CNS)_2Hg$ (Schmp. 156°) (59).

Wird fulminursaures Ammoniak mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung, wenn nicht zu stark gekühlt wird, ein flüchtiger Körper von der Zusammensetzung $C_2N_2O_2H_2$, also des Nitroacetonitrils, der bei 40° schmilzt und dessen Dämpfe die Schleimhäute stark angreifen. Lässt man durch geeignetes Kühlen die Reaction langsam verlaufen, so bildet sich ein polymerer Körper, der bei 216° unter Zersetzung schmilzt, beim Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft und ein schwer lösliches Quecksilbersalz $[C_2N_2O_2H)_2Hg$ liefert (65).

Fulminursaures Baryum, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba + 2H_2O$. Farblose Säulen. Verliert sein Wasser bei 150—180° (53).

Fulminursaures Magnesium, $(C_3N_3O_3H_2)_2Mg + 5H_2O$. In Alkohol lösliche Nadeln (82).

Fulminursaures Zink, $(C_3N_3O_3H_2)_2Zn + 5H_2O$. Nadeln (82).

Fulminursaures Silber, $C_3N_3O_3H_2Ag$. Seidenglänzende Nadeln (57, 53).

Fulminursaures Kupfer, $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu + 4H_2O$. Nadeln oder smaragdgrüne Rhomben (82).

Fulminursaures Kupfer-Ammoniak, $(C_3N_3O_3H_2)_2Cu \cdot 4NH_3$. Sehr charakteristisches Salz. Bildet sich, wenn ein in überschüssigem Ammoniak gelöstes Kupferoxydsalz mit einer wässrigen Lösung von Fulminursäure zum Kochen erhitzt wird. Glänzende, dunkelblaue Säulen. Kaum in Wasser, sehr wenig in Ammoniak löslich (57). Beim Zersetzen des Salzes mit trocknem Schwefelwasserstoff entsteht ausser Kupfersulfid nur Harnstoff und Rhodanammonium (408).

Fulminursaures Quecksilber, $(C_3N_3O_3H_2)_2Hg$ (82).

Basisch-Fulminursaures Quecksilber, $(C_3N_3O_3H_2)_2Hg \cdot HgO$ (82).

Fulminursaures Blei, $(C_3N_3O_3H_2)_2Pb + 2H_2O$. Lange, breite, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln (82).

Basisches Bleisalz, $C_3N_3O_3H_2Pb(OH)$, fällt beim Versetzen der fulminursauren Alkalien mit Bleiessig. Krystallisirt aus kochendem Wasser in harten, gelben Krystallen (53).

Chlorfulminursäure, $C_3N_3O_3ClH_2$, bildet sich beim Einleiten von Chlor in wasserfreiem Aether, in welchem fulminursaures Silber suspendirt ist. — Krystallisirt aus Chloroform in derben, spiessigen Krystallen (83).

Chlorfulminursaures Silber, $C_3N_3O_3ClHAg$, entsteht als krystallinischer, farbloser Niederschlag, wenn man in alkoholischer Lösung zu Chlorfulminursäure die berechnete Menge Silbernitrat setzt. Setzt man umgekehrt Chlorfulminursäure zu einem Ueberschuss von Silbernitrat, so fällt ein farbloses, krystallinisches Silbersalz der Formel $C_3N_3O_3ClAg_2$ (83).

Bromfulminursäure, $C_3N_3O_3BrH_2$, entsteht wie die Chlorfulminursäure beim Eintragen von Brom in Aether, welcher fulminursaures Silber suspendirt enthält. — Krystallisirt aus Chloroform in feinen, farblosen Blättchen (83).

Bromfulminursaures Silber, $C_3N_3O_3BrAg_2$, entsteht als Niederschlag, wenn eine wässrige Lösung von Bromfulminursäure in eine Silbernitratlösung eingetragen wird (83).

Fulminuramid (?), $C_3H_4N_4O_2[C_3N_3O_2H_2 \cdot NH_2$ (?)]. Nebenprodukt, welches bei der Darstellung der α-Isofulminursäure (s. unten) erhalten wird. — Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, körnigen Krystallen oder langen, feinen Nadeln. Schmilzt auf dem Platinblech unter Zersetzung. Giebt mit Silbernitrat eine Verbindung $(C_3H_4N_4O_2)_2NO_3Ag$ (Nadeln) und mit ammoniakalischer Kupferlösung einen hellblauen, pulverförmigen Niederschlag von der Formel $(C_3H_4N_4O_2)_2CuO(NH_3)_2$ (59).

Amidofulminursaures Ammoniak (?), $C_3H_7N_5O_3[C_3H(NH_2)N_3O_3NH_4$ (?)]. Nebenprodukt, bei der Darstellung der α-Isofulminursäure (s. unten). Mikroskopische Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blutroth bis braunroth gefärbt (59).

α-Isofulminursäure, $C_3H_3N_3O_3$, entsteht neben den vorhergehend beschriebenen Körpern, wenn man Salzsäuregas in absoluten Aether leitet, in welchem Knallquecksilber suspendirt ist und die so entstehende ätherische Lösung mit Ammoniak behandelt Bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung als undeutlich krystallinische Masse und fällt aus der heissen, alkoholischen Lösung als lockeres, weisses Pulver aus. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Säure mit gelber Flamme, ohne vorher zu schmelzen. Von Fulminursäure unterscheidet sie sich durch Nichtbildung eines schwerlöslichen Ammoniakkupfersalzes, die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes in kochendem Wasser, die leichtere Löslichkeit des Ammoniaksalzes, die Nichtfällbarkeit durch basischessigsaures Blei (59).

α-Isofulminursaures Ammoniak, $C_3N_3O_3H_2 \cdot NH_4$. Sehr leicht lösliche mikroskopische Prismen (59).

α-Isofulminursaures Silber, $C_3N_3O_3H_2Ag$, entsteht als amorpher Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von α-Isofulminursäure oder von deren Ammoniaksalz mit salpetersaurem Silber. — In kaltem Wasser unlöslich. Löslich in etwa 100 Thln. kochenden Wassers. Krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln. Verpufft schnell beim Erhitzen auf dem Platinblech (59).

α-Isofulminursaures Baryum, $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$. Kleine, rhombische Tafeln, die unter dem Mikroskop wetzsteinartig geformt erscheinen. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich (59).

Dibromnitroacetonitril, $CBr_2(NO_2)CN$, bildet sich beim Behandeln von fulminursaurem Kalium mit Brom und wird durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches Knallquecksilber gewonnen. — Bei 50° schmelzende

Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur und reizt die Schleimhäute heftig. Unter Zersetzung bei 130—135° siedend, mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig (66).

Dijodnitroacetonitril, $CJ_2(NO_2)CN$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Knallquecksilber unter Aether. — Monokline Prismen. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 86°. Liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Blausäure und Methylamin (67).

Dinitroacetonitril, $CH(NO_2)_2CN$. Das Ammoniaksalz dieses Körpers entsteht bei der Reduction von Trinitroacetonitril durch Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung:



$$C(NO_2)_3CN + 4H_2S = C(NO_2)_2CN \cdot NH_4 + 2H_2O + 4S.$$

Zersetzt man das Ammonsalz mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so krystallisiren aus diesem beim Verdunsten farblose Tafeln, die krystallwasserhaltig zu sein scheinen. Von rauchender Salpetersäure wird das Dinitroacetonitril wieder in Trinitroacetonitril übergeführt. Es verhält sich wie eine einbasische Säure (84).

Dinitroacetonitril-Ammoniak, $C(NO_2)_2CN \cdot NH_4$. Nadeln, leicht in Wasser, wenig in Weingeist, fast nicht in Aether löslich. Einwirkung von Schwefelsäure, von concentrirter Kalilauge (84).

Dinitroacetonitril-Silber-Ammoniak, $C(NO_2)_2CN \cdot Ag \cdot NH_3$. Aus dem vorhergehenden Salz beim Behandeln mit Silberoxyd erhalten. — Leicht explodirende, in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlich lösliche Krystalle (84).

Dinitroacetonitrilkalium, $C(NO_2)_2CNK$, und Dinitoacetonitrilsilber $C(NO_2)_2CN \cdot Ag$, sind leicht lösliche, krystallisirende Salze (84).

Trinitroacetonitril, $C(NO_2)_3CN$, entsteht beim Eintragen von fulminursaurem Natrium in ein kaltes Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure: $C_3N_3O_3H_3 + 2NO_3H = C(NO_2)_3CN + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Weisse, brüchige Masse. Schmilzt bei 41·6°. Verpufft bei raschem Erhitzen auf 220°. Kaltes Wasser zersetzt den Körper langsam, kochendes rasch unter Bildung von Nitroform-Ammoniak: $C(NO_2)_3CN + 2H_2O = C(NO_2)_3HNH_3 + CO_2$. In Aether ist er unzersetzt löslich. Schwefelwasserstoff reducirt ihn zu Dinitroacetonitril-Ammoniak. Bildet mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_2N_{10}H_{14}Ag_2O_{13}$. $[C(NO_2)_3CN \cdot Ag_2O \cdot (NH_3)_2 \cdot (NO_3NH_4)_2]$ (85).

Propionitril (Aethylcyanid), CH_3CH_2CN, wurde zuerst von PELOUZE dargestellt (86) und zwar durch Destillation von äthylschwefelsaurem Baryum mit Cyankalium. Es entsteht bei der Behandlung von Oxalester mit Cyankalium (87), sowie von Jodäthyl mit alkoholischem Cyankalium (88), wenn ein Gemenge von äthylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium der Destillation unterworfen wird (94), bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Propionamid, $CH_3CH_2CONH_2$ (89, 90), von Chlorcyan (91) und von Cyan (92) auf Zinkäthyl. Ferner ist seine Entstehung bei der Oxydation von Leim mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure beobachtet (93).

Darstellung. Man erhitzt Jodäthyl mit Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren auf 180° und destillirt das erhaltene Produkt. Wird das Destillat mit einer schwachen Lösung von Chlorcalcium gewaschen, so sinkt das unzersetzt gebliebene Jodäthyl unter, während das Aethylcyanid auf der Lösung schwimmt. Es wird getrennt, nochmals gewaschen und rectificirt (88, 95). — Gepulvertes Cyankalium wird mit Aethylchlorür, das in seinem dreifachen Gewicht 85proc. Alkohols gelöst ist, in zugeschmolzenen Röhren auf 100—105° erhitzt.

Das Propionitril ist eine eigenthümlich ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 97—97·2° (Bar. = 757·1 Millim.) siedet und beim Siedepunkt das spec. Gew. 0·7015 (96), bei 0° das spec. Cew. 0·80101 (97) (vergl. mit Wasser von 4°) hat. Es erstarrt bei —68° (95). Ausdehnung durch Wärme (97). Verbrennungswärme (98). In Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus der Lösung durch Chlorcalcium wieder abgeschieden. Mit Alkohol und Aether mischbar. Verbindung mit Alkohol (95). Chlor und Brom wirken auf Propionitril substituirend ein (s. unten). Die Alkalimetalle führen es in Kyanäthin über (s. den Art. Pyrimidine). Nascenter Wasserstoff, Zink (105) und Schwefelsäure (99) oder besser Natrium und absoluter Alkohol in der Wärme (100) führen es in Propylamin über (104). Beim Erhitzen mit Essigsäure bilden sich Propiodiacetamid, resp. Triacetodiamid und Propionsäure (95). Lässt man auf ein Gemenge von Propionitril und Propionylchlorid Aluminiumchlorid einwirken und zersetzt das Reactionsprodukt mit Wasser, so erhält man α-Propionylpropionamid, $CH_3CH(COCH_2CH_3)CONH_2$ (225).

Salzsaures Propionitril, $C_3H_5N \cdot HCl$. Schmp. 121° (95, 101).

Bromwasserstoffsäure und Propionitril, $C_3H_5N \cdot 2HBr$. Schmp. 50—55° (102 95). Verhalten des Propionitrils gegen Jodwasserstoff und Schwefelwasserstoff (95). $C_3H_5N CNCl$ (103). — $C_3H_5N \cdot COCl_2$ (103). — $C_3H_5N \cdot SbCl_5$ (103). — $C_3H_5N \cdot BCl_3$ (?) (95) — $2C_3H_5N \cdot TiCl_4$ (103). — $2C_3H_5N \cdot SnCl_4$ (103). — $2C_3H_5N \cdot PtCl_4$ (103). — $C_3H_5N \cdot AuCl_3$ (103).

Lässt man Natrium auf mit absolutem Aether verdünntes Cyanäthyl einwirken, so entsteht in erster Linie Natriumcyanäthyl, $CH_3CHNaCN$ (211, 212) welches weiter auf ein anderes Molekül Cyanäthyl im Sinne der Gleichung $C_2H_4NaCN + C_2H_5CN = C_6H_9NaN_2$ einwirkt. Der Natriumverbindung wird durch Wasser das Natrium entzogen, es bildet sich dimolekulares Cyanäthyl, $C_6H_{10}N_2$ (211, 212), ein Körper, welcher, wie aus den Untersuchungen von V. Meyer (211) hervorgeht, als Imidopropionylcyanäthyl, $C_2H_5C(NH)CH(CH_3)CN$, resp. Amidopropylidencyanäthyl, $C_2H_5C(NH_2) = C(CH_3)CN$, aufzufassen ist. Bei der Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Cyanäthyl bildet sich neben Natriumimidopropionylcyanäthyl Cyannatrium und Aethan



$$(2C_2H_5CN + 2Na = NaCN + C_2H_6 + C_2H_4NaCN).$$

Erhitzt man das Gemenge der Natriumverbindungen für sich oder mit Cyanäthyl, so bildet sich Kyanäthin. Erhitzt man es mit anderen Cyanalkylen, so entstehen Kyanalkine gemischter Art (s. den Art. Pyrimidine).

Dimolekulares Cyanäthyl (Imidopropionylcyanäthyl), $C_2H_5C(NH)CH(CH_3)CN$ oder $C_2H_5C(NH_2) = C(CH_3)CN$ (β-Amido-α-γ-Dimethylcrotonitril), schmilzt bei 47—48°, wird aber vor dem Schmelzen weich und durchscheinend und siedet fast unzersetzt bei 257—258°. Es wird beim Erhitzen auf 330—340° wieder in Cyanäthyl zurückverwandelt. Durch Säuren wird es in α-Propionylcyanäthyl (s. unten) übergeführt, welches seinerseits wieder durch concentrirtes Ammoniak in Imidopropionylcyanäthyl zurückverwandelt wird. Auch bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Propionylcyanäthyl neben einem ammoniakalische Silber- und Kupferlösung stark reducirenden Körper (vielleicht Oxydiäthylketon), Cyanwasserstoff und Kohlensäure. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung liefert es Propylamin (211).

α-Propionylcyanäthyl, $CH_3CH_2COCH(CH_3)CN$, welches man durch Zersetzung der vorhergehenden Verbindung mit Säuren erhält, siedet bei 193·5° und hat das spec. Gew. 0·9728 (212). Es wird beim Erhitzen mit concentrirter

Salzsäure auf 150° unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure und Diäthylketon zerlegt und liefert unter der Wirkung von Kalilauge grösstentheils Propionsäure und Ammoniak neben einem auf Silberlösung stark reducirend wirkenden Körper (211). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bildet sich das Nitril der α-Methyl-β-Aethylchloracrylsäure, $C_2H_5CCl = C(CH_3)CN$ (211).

Lässt man Natrium auf Cyanäthyl in Gegenwart von Benzol in der Wärme einwirken, behandelt die entstehenden Natriumverbindungen mit Jodmethyl und das hierbei sich bildende Produkt abwechselnd mit Wasser und concentrirter Salzsäure, so erhält man einen Körper $C_7H_{11}NO$ als eine bei 175° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9451. Der Körper bildet mit Phenylhydrazin ein bei 80° schmelzendes, in Prismen krystallisirendes Hydrazon und auch mit Jodwasserstoff eine krystallinische Verbindung. Durch alkoholisches Kaliumhydroxyd wird er nicht verändert. Auf Grund dieses Verhaltens schliessen HANRIOT und BOUVEAULT (212), dass der Stickstoff in dieser Verbindung weder in Form von Nitril, noch von Amid oder Imid vorhanden ist, geben ihr die Formel



und nennen sie Trimethyl-β-Pyrrolon. Verwendet man bei der Reaction Jodäthyl statt Jodmethyl, so erhält man das

Dimethyläthyl-β-Pyrrolon, $C_8H_{11}NO$, als eine bei 195° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·8428. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Jodäthyl auf das Produkt einwirken lässt, welches man bei der Zersetzung von Cyanäthyl mit Natrium in Gegenwart von absolutem Aether erhält, und den so entstehenden Körper abwechselnd mit Wasser und concentrirter Salzsäure wäscht. In diesem Fall bildet sich neben dem Pyrrolonderivat Valeronitril, $CH_3CH(C_2H_5)CN$ (212).

Cyanurtriäthyl, $(C_2H_5CN)_3 = (C_2H_5)_3(CN)_3$, entsteht bei der Reduction des festen α-Dichlorpropionitrils (s. unten) in alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure oder besser mit Zinkstaub. — Hexagonale Prismen. Schmp. 29°. Siedep. 193—195°. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und besitzt einen narkotischen, an Opium erinnernden Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger in Wasser, reichlich in Säuren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Heisse Salzsäure spaltet es glatt in Propionsäure und Ammoniak. Durch weitergehende Reduction des festen α-Dichlorpropionitrils entsteht eine Base $C_9H_{16}N_2$, welche bei 111° schmilzt und bei 273° siedet (115a).

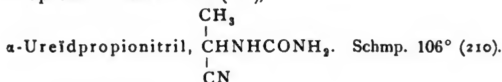
α-Chlorpropionitril, $CH_3CHClCN$, entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle α-Chlorpropionamid, $CH_3CHClCONH_2$, und Phosphorpentoxyd. — Bildet nach der Rectification über Kaliumcarbonat eine farblose, die Augen zu Thränen reizende, bei 121—122° unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit. Liefert beim Behandeln mit concentrirtem Ammoniak α-Chlorpropionamid, bei der Einwirkung von Weingeist und Salzsäure oder Schwefelsäure Chlorpropionsäureester und beim Kochen mit Kalkmilch Milchsäure (111).

Wird Propionitril mit trocknem Chlor behandelt, so entstehen zwei Körper von der Zusammensetzung eines Dichlorpropionitrils, ein flüssiger und ein fester (112). Auch bei Gegenwart von Jod oder Molybdänpentachlorid treten nicht mehr als zwei Chloratome in das Propionitril ein (113).

Flüssiges Dichlorpropionitril, CH_3CCl_2CN, bildet sich auch bei der Destillation von α-Dichlorpropionamid, CH_3CCl_2CONH, mit Phosphorsäureanhydrid. — Siedep. 105°, spec. Gew. 1·431 bei 15°. Liefert beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure α-Dichlorpropionsäureester, beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure α-Dichlorpropionsäure (113).

Festes Dichlorpropionitril, $(CH_3CCl_2CN)_3 = (CH_3CCl_2)_3(CN)_3$, bildet sich beim Chloriren von Propionitril neben dem flüssigen Dichlorpropionitril und zwar in um so grösserer Menge, je niedriger die Temperatur gehalten wird, indem die Salzsäure bei niedriger Temperatur auf den flüssigen Körper polymerisirend einwirkt. Es entsteht auch aus dem letzteren durch Kochen mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam (114, 115a). Das starre α-Dichlorpropionitril krystallisirt in monoklinen Säulen und schmilzt bei 73·5°, ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Liefert mit Säuren, sowie mit Säuren und Alkohol dieselben Zersetzungsprodukte, wie das flüssige, und kann durch Reduction in Cyanurtriäthyl (s. oben) übergeführt werden (114, 115, 115a).

Propionitril und Brom (116),



α-Ureïdpropionitril, $CH(CH_3)(NHCONH_2)(CN)$. Schmp. 106° (210).

Butyronitrile, C_4H_7N.

Butyronitril (Propylcyanid), $CH_3CH_2CH_2CN$. Aus buttersaurem Ammoniak und Butyramid durch Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen, wie Phosphorsäureanhydrid (1), Zinkchlorid (117) u. s. w. Aus Propylbromid und Cyankalium (118). — Siedep. 115—117° bei 744 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·795 bei 12·5°. Liefert bei der Behandlung mit Natrium Kyanpropin (208).

γ-Chlorbutyronitril, $CH_2ClCH_2CH_2CN$. Aus γ-Chlorpropylbromid und Cyankalium. Siedep. 195—197°. Spec. Gew. 1·162 bei 10° (119).

Dimolekulares Cyanpropyl (Imidobutyrylcyanpropyl, $C_3H_7C(NH)C_3H_6CN$ oder $C_3H_7C(NH_2) = C(C_2H_5)CN$. Wie die entsprechende Verbindung in der Aethylreihe gewonnen (pag. 165). Siedep. 279—280° (215).

Isobutyronitril (Isopropylcyanid), $(CH_3)_2CHCN$, entsteht bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyankalium (120), sowie von Isobuttersäure auf Rhodankalium. — Siedep. 107—108° (121). Bei der Behandlung mit Natrium liefert Isopropylcyanid eine Base $C_{19}H_{34}N_6$ neben verschiedenen anderen Körpern (208).

Valeronitrile, C_5H_9N.

Normales Valeronitril (Butylcyanid), $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$, kann durch zweitägiges Erhitzen von den Butylhalogeniden mit Cyankalium in Gegenwart 85proc. Alkohols auf 100—110° erhalten werden, sowie durch Behandeln des Amids der normalen Capronsäure mit Brom in alkalischer Lösung (142). — Siedep. 140·4° (cor.) bei 739·3 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8164 bei 0° (122).

Isobutylcyanid, $(CH_3)_2CHCH_2CN$, findet sich unter den Oxydationsprodukten des Leims (123), des Caseïns (124), Leucins (125, 126) und bildet sich bei der Destillation von valeriansaurem Ammoniak oder Valeramid mit Phosphorsäureanhydrid (1) bei der Destillation derselben Körper über glühenden Kalk (127), sowie bei der Einwirkung von Valeriansäure auf Rhodankalium (121). Man stellt es am besten durch dreitägiges Erwärmen von Isobutyljodid (300 Grm.),

Cyankalium (98 Grm.), Weingeist (98 Grm.) und Wasser (25 Grm.) am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dar (128). — Siedep. 129·3—129·5° bei 764·3 Millim. Druck; spec. Gew. 0·6921 bei 129·4° (129), 0·8226 bei 0° (128). Liefert bei der Behandlung mit Natrium ein Kyanbutin (209) (s. den Art. Pyrimidine).

Secundärbutylamid, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>CHCN$, entsteht, wenn man Natrium auf Cyanäthyl in Gegenwart von absolutem Aether einwirken lässt und das entstehende Produkt mit Jodäthyl behandelt (s. pag. 165). Siedep. 125° (212).

Tertiärbutylcyanid, $(CH_3)_3CCN$, stellt man am besten dar, indem man das Gemenge von Tertiärbutyljodid (100 Thle.), gepulvertem Cyanquecksilber-Cyankalium (110 Thle.) und trocknem Talkpulver (75 Thle.) 2—3 Tage stehen lässt, wobei man für genügende Kühlung sorgt, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt. — Siedep. 105—106°. Schmp. ca. 15—16° (130).

Capronitrile, $C_6H_{11}N$.

Normales Capronitril (Sextonitril), $CH_3(CH_2)_4CN$. Aus dem Amid der normalen Oenanthsäure durch Behandeln mit Brom in alkalischer Lösung. Siedep. 150—155° (142).

Isoamylcyanid, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CN$, entsteht beim Erhitzen von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium (131, 132), sowie beim Behandeln von Isoamylchlorid (131, 133, 134) oder Isoamyljodid (135) mit Cyankalium und beim Erhitzen von Oxalsäureisoamylester mit solchem (131, 137). — Siedep. 154° bei 762·1 Millim. Barometerstand. Spec. Gew. 0·6861 bei 154° (136). Liefert bei der Behandlung mit Natrium Kyanamylin (s. d. Art. Pyrimidine) (209).

Dimolekulares Capronitril (Imidocaproylcapronitril), $C_5H_{11}C(NH)C_5H_{10}CN$ oder $C_5H_{11}C(NH_2) = C(C_4H_9)CN$. Wie der entsprechende Körper in der Aethylreihe gewonnen (s. pag. 165). Siedep. 245° unter etwa 20 Millim. Druck. Liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° Capron, $(C_5H_{11})_2CO$ (215).

Nitril $(CH_3)_2CHCH(CN)CH_3$ (?) (138).

Nitril $(CH_3)C(CN)C_2H_5$, kann aus dem Jodür des Dimethyläthylcarbinols durch Behandeln mit Cyanquecksilber-Cyankalium dargestellt werden. — Siedep. ca. 128—130°. Erstarrt in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz (139, 137).

Oenanthonitril (Septonitril, Normalhexylcyanid), $C_7H_{13}N = CH_3(CH_2)_4CH_2CN$, entsteht beim Behandeln von Rhodankalium mit Oenanthylsäure (140). Aus dem Amid der normalen Caprylsäure durch Brom in alkalischer Lösung (140). Siedep. 175—178°. Spec. Gew. 0·895 bei 22° (140).

Caprylonitril (Octonitril), $C_7H_{15}CN$. Durch Erhitzen des caprylsauren Ammoniaks mit Phosphorsäureanhydrid (141). Aus dem Amid der normalen Nonylsäure durch Behandeln mit Brom in alkalischer Lösung (142). — Siedepunkt 198—200°. Spec. Gew. 0·8201 bei 13·3° (141).

Pelargonitrile, $C_9H_{17}N$,

Pelargonitril (Octylcyanid, Caprylcyanid), $CH_3(CH_2)_7CN$. Aus normalem Octyljodid und Cyankalium bei 180° erhalten. — Siedep. 214—216°, spec. Gew. 0·786 bei 16° (143).

Isopelargonitril, $CH_3CH(C_6H_{13})CN$. Aus dem Jodid des Methylhexylcarbinols (aus Ricinusöl) und Cyankalium. — Siedep. 200°, spec. Gew. 0·8187 bei 14° (144).

Lauronitril, $C_{11}H_{23}CN$. Aus Lauroamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid unter vermindertem Druck. — Siedep. 198° bei 100 Millim Druck. Schmp. 4°. Spec. Gew. 0·8350 bei 4°, 0·8273 bei 15°, 0,7675 bei 98·9° (145).

Tridecylnitril, $C_{12}H_{25}CN$. Aus Tridecylamin, $C_{13}H_{27}NH_2$ (aus Myristinsäure dargestellt), mit Hilfe von Brom und Natronhydrat. — Aromatisch riechendes Oel. Siedep. 275° (206).

Myristonitril, $C_{13}H_{27}CN$. Durch Destillation von Myristinamid mit Phosphorsäureanhydrid unter vermindertem Druck dargestellt. — Schmp. 19°. Siedepunkt 226·5° bei 100 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8281 bei 19°, 0·8241 bei 25°, 0·7724 bei 99° (145).

Palmitonitril, $C_{15}H_{31}CN$. Durch Destillation von Palmitamid mit Phosphorsäureanhydrid unter vermindertem Druck dargestellt. — Sechsseitige Tafeln. Schmp. 31°. Siedep. 251,5° bei 100 Millim. Druck. Spec. Gew. 0,8224 bei 31°, 0·8186 bei 40°, 0·7761 bei 98·9° (145). Liefert bei der Reduction mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung Hexadecylamin (222).

Cetylcyanid, $C_{16}H_{33}CN$ (146).

Stearonitril, $C_{17}H_{35}CN$. Aus Stearamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid unter vermindertem Druck. — Schmp. 41°. Siedep. 274·5° bei 160 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·8178 bei 41°, 0·8149 bei 45°, 0·7790 bei 99·2° (145).

Myricylcyanid (Melissylcyanid), $C_{30}H_{61}CN$ (147).

Nitrile ungesättigter Säuren.

Crotonitril (Allylcyanid), $C_4H_5N = CH_2CH = CHCN$. Robiquet und Bussy (148) beobachteten, dass im Senföl aus schwarzen Senfsamen unter Umständen ein flüchtigeres Oel enthalten ist, welches von Will (149) als Allylcyanid erkannt wurde. Es bildet sich aus dem Senföl offenbar, indem dasselbe unter Schwefelabgabe eine molekulare Umlagerung erleidet, vielleicht durch öfteres Destilliren mit Wasser oder auch, indem das Metall metallener Destillations-Gefässe auf das Senföl einwirkt (149). Uebrigens liefert myronsaures Kalium unter verschiedenen Umständen Allylcyanid, so namentlich, wenn man den durch Einwirkung von salpetersaurem Silber auf dasselbe entstehenden Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure zersetzt. Synthetisch erhält man es durch Einwirkung von Cyankalium auf Jodallyl (150).

Zur Darstellung wird Allyljodür mit einem Ueberschuss trockenen Cyankaliums mehrere Tage auf 110° erhitzt, das Produkt mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei 115—119° siedende Antheil wird durch Schütteln mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure von seinem penetranten Geruch befreit und nach dem Versetzen mit etwas kohlensaurem Kalk nochmals destillirt (151).

Wird Allyljodid mit Cyankalium und Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Aethoxybutyronitril (s. unten) und kein Allylcyanid (152). Zersetzt man Chlorallyl bei Gegenwart von Weingeist mit Cyankalium, so entstehen ebenfalls kaum Spuren von Allylcyanid, sondern das genannte Aethoxybutyronitril, Propylencyanid und Brenzweinsäure (153 154), während sich bei Gegenwart von Allylalkohol eine Verbindung des Cyanids mit diesem bildet (s. unten) (155). Bei der Einwirkung von Chlorallyl auf eine wässrige Lösung von Cyankalium wird nur ein kleiner Theil unter Bildung von Cyanallyl verändert.

Nach Versuchen von Kekulé und Rinne (156) hat das Jodallyl, da es bei der Oxydation mit Chromsäure neben Kohlensäure Ameisensäure liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure Ameisensäure und Oxalsäure, aber keine Essigsäure,

die Constitution $CH_2 = CHCH_2J$, entsprechend dem Allylalkohol $CH_2 = CHCH_2OH$. Da nun Cyanallyl beim Behandeln mit Säuren oder Basen gewöhnliche Crotonsäure, $CH_3CH = CHCOOH$ liefert, so muss während der Ueberführung des Jodallyls durch das Cyanallyl hindurch in Crotonsäure eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfinden. Das Cyanallyl liefert nach KEKULÉ und RINNE (156) bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure und beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure und Essigsäure. Sie schliessen daraus, dass bei dem Uebergang des Jodallyls in Cyanallyl die Verschiebung der doppelten Bindung eingetreten ist, so dass dem Cyanallyl die Formel $CH_3CH = CHCN$ zukommt. PINNER (154) nimmt auf Grund von Versuchen über die Einwirkung von Salzsäure und Kali auf Cyanallyl und das Alkoholadditionsprodukt desselben (s. unten β-Aethoxybutyronitril) an, dass dem Cyanallyl noch die Formel $CH_2 = CHCH_2CN$ zukommt. Beim Behandeln desselben mit Salzsäure oder Kalilauge bildet sich zunächst Chlorbuttersäure, $CH_3CHClCH_2COOH$, resp. Oxybuttersäure, $CH_3CH(OH)CH_2COOH$, welche unter Abspaltung von Salzsäure, resp. Wasser in Crotonsäure, $CH_3CH = CHCOOH$ übergehen. Danach fände die Verschiebung der doppelten Biegung erst beim Uebergang des Allylcyanids in Crotonsäure statt.

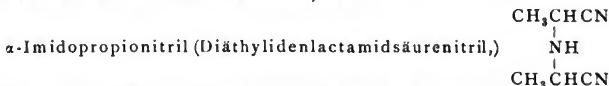
Das Crotonitril siedet bei 116—118°, hat das spec. Gew. 0·8491 bei 0°, 0·8351 bei 15° und besitzt einen schwach lauchartigen, etwas aromatischen, aber keineswegs unangenehmen Geruch (155). Beim Verseifen mit Kali liefert es Crotonsäure. Es löst sich leicht in rauchender Salzsäure. Lässt man die Lösung einige Zeit stehen und neutralisirt dann die etwas verdünnte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so entsteht wahrscheinlich Crotonamid. Bleibt dagegen Cyanallyl mit Salzsäure längere Zeit stehen oder wird es mit solcher 1—2 Stunden auf 50—60° erwärmt, so entsteht Monochlorbuttersäure, $CH_3CHClCH_2COOH$ (154.)

Allylcyanid-Allylalkohol, $C_3H_5CN + 3C_3H_5OH$. Aus Allylchlorid und Cyankalium in Gegenwart von Allylalkohol. — Siedep. 96° (157).

α-Chlorcrotonitril, $CH_3CH = CClCN$. α-Chlorcrotonamid wird mit der theoretisch berechneten Menge Phosphorpentoxyd behandelt. Siedep. 136° (158).

α-Methyl-β-Aethylchloracrylsäurenitril, $C_2H_5CCl = C(CH_3)CN$ entsteht aus α-Propionylcyanäthyl (s. pag. 165) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. — Zwischen 172 und 177° siedende Flüssigkeit (211).

α-Amidopropionitril, $CH_3CH(NH_2)CN$ (159), ist das erste Produkt der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf mit Blausäure versetztes Aldehydammoniak. Es bildet sich nach der Gleichung: $CH_3CH(OH)NH_2 + HCN = CH_3CH(NH_2)CN + H_2O$. — Basische Flüssigkeit. — ($PtCl_4 \cdot 2C_3H_6N_2 \cdot HCl$, Nadeln). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Alanin. — Das Amidopropionitril ist sehr unbeständig und geht sehr leicht unter dem Einfluss von Säuren, indem 2 Moleküle 1 Molekül Ammoniak verlieren, über in



α-Imidopropionitril (Diäthylidenlactamidsäurenitril,) CH_3CHCN — NH — CH_3CHCN

(159, 160). Dieses bildet farblose, glänzende Nadeln oder monokline, grössere, gut ausgebildete Krystalle. Schmp. 68°. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure oder Barytwasser Dilactamidsäure

Salzsaures Imidopropionitril, $C_6H_9N_3 \cdot HCl$. In absolutem Aether un-

lösliches krystallinisches Pulver, welches durch Wasser unter Salzsäureverlust zersetzt wird.

Amido- und Imidopropionitril bilden sich auch, wenn Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft werden (159, 162).

Nitrosoimidopropionitril, $C_6H_8N_3 \cdot NO$. — Oel.

Hydrocyanaldin (Nitril der Triäthylidenlactamidsäure, Nitrilopropionitril), $C_9H_{12}N_4 = N[CH(CN)CH_3]_3$ (159, 161). Bildet sich aus drei Molekülen α-Amidopropionitril unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak oder aus α-Imidopropionitril und α-Amidopropionitril unter Austritt von einem Molekül Ammoniak und ist daher das Produkt längerer Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehydammoniak. — Kurze Krystalle. Krystallisirt aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril in grossen, monoklinen Prismen. Schmp. 115°.

Parahydrocyanaldin, $(C_9H_{12}N_4)$ (159). Polymeres der vorhergehenden Verbindung. Bildet sich neben den oben behandelten Produkten der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehydammoniak bei sehr langem Stehen des Gemenges dieser Körper, sowie wenn ein Gemisch von Amido- und Imidopropionitril mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhizt wird. — Schmp. 230—232°.

α-Amidoisovaleronitril, $(CH_3)_2CHCH(NH_2)CN$ (163), entsteht bei der Einwirkung von Blausäure auf Isobutyraldehydammoniak. — Gelbliches, stark alkalisch riechendes, unbeständiges Oel. — $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl$ — $PtCl_4 \cdot 2(C_5H_{10}N_2 \cdot HCl)$. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure Isovaleriansäureamid und Isovaleriansäure. Geht unter freiwilliger Zersetzung über in

Imidoisovaleronitril, $C_{10}H_{17}N_3 = NH[CH(CN)CH(CH_3)_2]_2$ (163). Der Körper bildet sich auch bei der Einwirkung von Blausäure auf die Ammonverbindung $C_{28}H_{62}N_6O$ des Isobutyraldehyds. — Prismen oder Nadeln. Schmelzpunkt 52°. — $C_{16}H_{17}N_3 \cdot HCl$.

α-Imidoisocapronitril, $C_{12}H_{21}N_3 = NH[CH(CN)CH_2CH(CH_3)_2]_2$, bildet sich neben Amidoisocapronitril bei der Einwirkung von Blausäure auf Isoamylaldehydammoniak, sowie als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Harnstoff auf Valeraldehydcyanhydrin. — Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{21}N_3HCl$, erweicht bei 100° und schmilzt bei 158—159°, zersetzt sich aber allmählich schon bei 50—60°. Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung der Base als Oel. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung krystallisirt das letztere zum Theil (164, (165).

α-Amidcaprylonitril, $C_6H_{13}CH(NH_2)CN$, entsteht neben dem Imidocaprylonitril (s. unten) bei der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak. — Fast farbloses Oel von eigenthümlichem, etwas scharfem Geruch, welches bei — 5 bis 6° fest wird. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Das salzsaure Salz, $C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$, bildet weisse, atlasglänzende, sechsseitige Blättchen, das Platindoppelsalz, $PtCl_4 + 2C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$, in Wasser fast unlösliche, gelbe, glänzende Blättchen (166). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Amidocaprylsäure.

α-Imidocaprylonitril, $NH[CH(CN)C_6H_{13}]_2$. Farbloses, bei 5—6° krystallinisch erstarrendes Oel, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{29}N_3 \cdot HCl$, wird durch Wasser zersetzt. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure je nach den Umständen α-Amidocaprylsäure oder α-Imidocaprylsäure oder α-Imidocaprylsäurecaprylimid (166).

β-Amidocrotonitril, (s. dimolekulares Cyanmethyl, pag. 149).

Imidocrotonitril (s. dimolekulares Cyanmethyl, pag. 145).

β-Amido-α-γ-Dimethylcrotonitril (s. dimolekulares Cyanäthyl, pag. 165).

Nitril $C_3H_7C(NH_2) = C(C_2H_5)CN$ (s. dimolekulares Cyanpropyl, pag. 167).

Nitril $C_5H_{11}C(NH_2) = C(C_4H_9)CN$, (s. dimolekulares Capronitril, pag. 168).

Aethoxyacetonitril, $C_2H_5OCH_2CN$ (167, 168).

Methoxydichloracetonitril, CH_3OCCl_2CN (169).

Aethoxydichloracetonitril, $C_2H_5OCCl_2CN$ (169).

Propoxydichloracetonitril, $C_3H_7OCCl_2CN$ (169).

Isobutoxydichloracetonitril, $C_4H_9OCCl_2CN$ (169).

Aethylencyanhydrin (Hydracrylsäurenitril, Aethylenmilchsäurenitril), $CH_2(OH)CH_2CN$, bildet sich im Sinne der Gleichung:



bei der Einwirkung von absoluter Blausäure auf Aethylenoxyd.

Man erhitzt am besten gleiche Moleküle der beiden Körper mehrere Tage in geschlossenen Röhren auf 50—60°, bis das Volum der Masse sich nicht mehr ändert, nimmt das gebildete Cyanhydrin in Aether auf und reinigt es durch Destillation.

Das Aethylencyanhydrin siedet unter 719 Millim. Druck bei etwa 217·5° bei 225·5 Millim. Druck bei ca. 220—222°. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem, süsslichem Geruch. Spec. Gew. 1·0588 bei 0°. In Schwefelkohlenstoff unlöslich. Mischbar mit Wasser und Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2·3 Thle. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt es sich unter Bildung von Salmiak in Hydracrylsäure und Acrylsäure (170).

β-Aethoxybutyronitril, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CN$, bildet sich bei der Behandlung von Allyljodid mit alkoholischem Cyankalium. — Siedep. 173 bis 174°. Liefert beim Kochen mit Kali Crotonsäure (152), beim Stehen mit rauchender Salzsäure β-Aethoxybuttersäureamid und beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure β-Aethoxybuttersäure (154).

Chloroxybutyronitril, $CH_2ClCH(OH)CH_2CN$ oder $CH_2ClCH(CN)CH_2OH$. Aus Epichlorhydrin (Bd. IV, pag. 409) und Blausäure. — Nicht unzersetzt destillirbares Oel (171).

α-Oxytrichlorvaleronitril (Butylchloralcyanhydrin), $CH_3CHClCCl_2CH(OH)CN$. Butylchloralhydrat wird mit starker Blausäure unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 101—102, aus warmer verdünnter Salzsäure in fettigglänzenden Blättchen (172). Es siedet unter starker Zersetzung bei etwa 230°, sublimirt jedoch im Vacuum schon unter 100° (173). In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, noch reichlicher in Alkohol und in Aether löslich. Wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure in die entsprechende Oxysäure übergeführt (172), von concentrirter Schwefelsäure in das Amid derselben. Liefert bei der Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak Monochlorcrotonamid, von Harnstoff Monochlorcrotonylharnstoff (173). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid liefert der Körper ein bei 240—252° unter geringer Zersetzung siedendes Acetylderivat $C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O)CN$ (173).

α-Oxyisovaleronitril, $(CH_3)_2CHC(OH)CN$, entsteht bei der Einwirkung von Blausäure auf Isobutyraldehyd und Isobutyraldehydammoniak. — In etwa dem fünffachen Volum Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel. Spec. Gew. 0,95612 bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°. Beginnt bei 136° unter Zersetzung in Blausäure und Aldehyd zu kochen. Liefert unter der Ein-

wirkung von Salzsäure α-Oxyisobutylameisensäureamid und α-Oxyisobutylameisensäure (174).

Leucinsäurenitril (Isovaleraldehydcyanhydins, $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CN$. Aus Isovaleraldehyd und Blausäure. Farbloses Oel, nicht ganz unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt bei höherer Temperatur in seine Componenten. Liefert bei der Behandlung mit Salzsäure α-Oxyisobutylessigsäure (175).

Diäthylketoncyanhydrin, $(C_2H_5)_2C(OH)CN$. Aus Diäthylketon und Blausäure. — Auf Wasser schwimmende Flüssigkeit. Liefert beim Verseifen Diäthyloxyessigsäure (176).

Oxycaprylonitril (Oenantholcyanhydrin), $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CN$. Aus Oenanthol und Blausäure. — Farblose, ölige Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·9048 bei 17°, bezogen auf Wasser von 17°. Fängt bei 110—115° an sich zu zersetzen. Liefert beim Behandeln mit kohlensaurem Natron und mit concentrirter Salzsäure das Amid der entsprechenden Säure (177).

Acroleïncyanhydrin, $CH_2 = CHCH(OH)CN$ (178).

β-Oxydicrotonitril (s. dimolekulares Cyanmethyl pag. 145).

Epicyanhydrin, (179).

Diäthoxychloracetonitril, $(C_2H_5O)_2CClCN$ (169).

Dipropoxychloracetonitril, $(C_3H_7O)_2CClCN$ (169).

Triäthoxyacetonitril, $(C_2H_5O)_3CCN$ (169).

Tripropoxyacetonitril, $(C_3H_7O)_3CCN$ (169).

Cyanaldehyd, $CH_2(CN)COH$, entsteht bei der Behandlung von Jodaldehyd mit Cyankalium in ätherischer Lösung. — Bei etwa 100° siedende Flüssigkeit (205).

Nitrile zweibasischer Säuren.

Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid), $CH_2(CN)CH_2CN$, entsteht, wenn Aethylenbromid (180) oder Aethylenchlorid (181) mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhitzt wird, sowie bei der Electrolyse der Cyanessigsäure (183).

Zur Darstellung erwärmt man Aethylenbromid mit dem gleichen Gewicht gepulverten Cyankaliums (98 §) und der vierfachen Menge 80proc. Alkohols mehrere Stunden am Rückflusskühler, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, kein Aethylenbromid mehr fallen lässt. Dann wird die vom Bromkalium abgegossene Lösung noch mit $\frac{1}{5}$ der vorher angewandten Menge Cyankaliums eine Stunde erhitzt. Man filtrirt nach dem Erkalten, destillirt den grössten Theil des Alkohols aus dem Wasserbade ab, filtrirt nochmals nach dem Erkalten und destillirt das Filtrat im Vacuum (184) (s. auch 190. 217).

Das Aethylencyanür bildet eine farblose, glänzende, eisartige Masse. Es schmilzt bei 51—52° (190) und ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff. Es siedet unter 20 Millim. Druck bei 158—160°; bei gew. Druck bei 265—267° (190). Liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure oder Kali Bernsteinsäure. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure (185) entsteht Tetramethylendiamin, mit Natrium und absolutem Alkohol (186) Tetramethylendiamin und Pyrrolidin. Durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110° wird das Aethylencyanid in Succinaminsäurenitril, $CH_2(CN)CH_2CONH_2$ (224) übergeführt. Mit 4 Mol. salpetersauren Silbers liefert das Aethylencyanid eine aus Alkohol in Tafeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe explodirt beim Erhitzen, jedoch nicht durch den Schlag (180).

Brenzweinsäurenitril (Propylencyanid), $CH_3CH(CN)CH_2CN$, entsteht aus Propylenbromid beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium (187, 188) und neben anderen Produkten beim Behandeln von Allylchlorid mit alkoholischem Cyankalium bei gew. Temperatur (154). — Sich allmählich schwach gelblich färbende, beim Abkühlen zu prächtigen Prismen erstarrende Flüssigkeit. Siedep. 252—254°. Schmp. ca. 12°. Liefert bei der Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol β-Methyltetramethylendiamin (189).

Trimethylencyanid (Nitril der normalen Brenzweinsäure, $(CN)CH_2CH_2CH_2CN$.

Man erhitzt Trimethylenbromid, welches mit dem 4fachen Volum 85proc. Alkohols verdünnt ist, mit reinem Cyankalium 7—8 Stunden im Wasserbade, filtrirt, destillirt den Alkohol unter Steigerung der Temperatur bis auf 160—165° ab, entfernt die letzten Antheile Bromkaliums durch Filtration und unterwirft das Produkt der Destillation. Ausbeute über 80§.

In Wasser, Alkohol und Chloroform lösliche, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Flüssigkeit. Siedep. 274°; spec. Gew. 0·9961 bei 11° (190). Liefert bei der Verseifung normale Brenzweinsäure (191) und bei der Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol Pentamethylendiamin und Piperidin (192).

γ-Cyanvaleriansäure, $CH_3CH(CN)CH_2CH_2COOH$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Valerolacton mit Cyankalium auf 280 bis 290° nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l}CH_3CHCH_2CH_2\\ \;\;|\qquad\quad\;\; |\\ \;O\text{——}CO\end{array} + KCN = \begin{array}{l}CH_3CHCH_2CH_2\\ \quad\;\; |\qquad\quad\;\; |\\ \quad CN\qquad COOK\end{array}.$$

Die γ-Cyanvaleriansäure bildet kleine Prismen vom Schmp. 95—96°. Sie siedet bei etwa 275° unter theilweiser Zersetzung und liefert bei der Verseifung mit Natronlauge α-Methylglutarsäure (373.)

Dimethylsuccinonitril (unsymmetr.), $\begin{array}{l}(CH_3)_2CCN\\ \qquad\;\; |\\ \quad\;\; CH_2CN\end{array}$. Man lässt Isobutylenbromid, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$, längere Zeit mit der nöthigen Menge 96 bis 98 procentigen Cyankaliums, welches in wässrigem Alkohol (2 Thl. Alkohol, 1 Thl. blausäurehaltiges Wasser) gelöst ist, bei Zimmertemperatur stehen. — Siedep. 218—220°. Ziemlich reichlich in Wasser löslich. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure unsymm. Dimethylbernsteinsäure (227).

Cyancrotonsäure, $CH_3CH{=}C(CN)COOH$. Das Kaliumsalz, $C_5H_4NO_2K$, enrsteht bei der Einwirkung von Cyankalium (2 Mol.) auf α-Chlorcrotonsäureester 1 Mol.) in wässrig-alkoholischer Lösung bei gew. Temperatur. Versucht man durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether die freie Säure darzustellen, so hinterlässt der Aether nach dem Verdunsten nicht Cyancrotonsäure, sondern saures crotaconsaures Ammoniak. — Cyancrotonsaures Silber, $C_5H_4NO_2Ag$. Ziemlich unbeständiger Niederschlag (193).

β-Cyancrotonsäureäthylester, $CH_3C(CN){=}CHCOOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Formamidin auf Acetessigester. — Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 70—71° (194, 203).

Allylcyanessigester, $CH_2{=}CHCH_2CH(CN)COOC_2H_5$ entsteht aus Natriumcyanessigester und Allyljodid. — Siedep. 215—220° (216.)

Cyanacetessigsäuremethylester, $CH_3COCH(CN)COOCH_3$. Man versetzt eine Lösung von 23 Grm. Natrium in ca. 250 Grm. Methylalkohol mit 116 Grm. Acetessigsäuremethylester und sättigt mit Chlorcyan, oder man behandelt eine mit Natriumalkoholat versetzte Lösung von cyanessigsaurem Methyl in absolutem Methylalkohol mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid. —

Schmp. 46·5°. Besitzt saure Eigenschaften $(C_6H_6NO_3)_2Ca+6H_2O-C_6H_6NaNO_3$ (200).

Cyanacetessigester. $CH_3COCHCNCOOC_2H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Chlorcyan oder Cyan auf Acetessigester (195), von Acetylchlorid auf Natriumcyanessigester (196), sowie von Cyankalium auf α-Chloracetessigester (197). Schmp. 26·5°. Siedep. 119° bei 15—20 Millim. Druck. Der Körper ist eine kräftige Säure. — $CH_3COC(CN)KCOOC_2H_5—C_7H_8NO_3·Na—(C_7H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$.

Dichlorcyanacetessigester, $CH_2ClCOCCl(CN)COOC_2H_5$. Siedet bei 90—105° bei 20—25 Millim. Druck (226.)

Dibromcyanacetessigester, $CH_2BrCOCBr(CN)COOC_2H_5$ (226.)

Cyanacetessigester, $CH_2(CN)COCH_2COOC_2H_5$. Bei sehr vorsichtiger Chlorirung des Acetessigesters unter guter Kühlung bildet sich als Hauptprodukt γ-Chloracetessigester (Siedep. 188—189°) neben der α-Verbindung. Wird die γ-Verbindung in ätherischer oder Benzol-Lösung mit Cyankalium behandelt, so bildet sich γ-Cyanacetessigester. Er siedet im Vacuum bei 145—160° (223.)

Methylcyanacetessigester, $CH_3COC(CH_3)(CN)COOC_2H_5$, wird wie die vorhergehende Verbindung aus Natrium-Methylacetessigester und Chlorcyan dargestellt. — Siedep. 90—92° bei 20 Millim. Druck. Spec. Gew. 0·996 bei 20° (198, 226.)

Aethylcyanacetessigester, $CH_3COC(CH_3CN)COOCH_5$, wird wie die vorhergehenden Körper aus Natriumäthylacetessigester und Chlorcyan erthalten. Bei 25 Millim. Druck bei 103—105° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·976 bei 20° (198, 226).

Propionylcyanessigester, $CH_3CH_2COCH(CN)COOC_2H_5$. 22·6 Grm. Cyanessigester, gelöst in 30 Grm. absolutem Alkohol, wird mit einer Lösung von 4·6 Grm. Natrium in 100 Thln. absoluten Alkohols und dann allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge Propionylchlorid (in 4—5 Vol. Aether gelöst) versetzt. — Siedep. 155—165° unter 50 Millim. Druck. — $(C_8H_{10}NO_3)_2Ca + 2H_2O$ (199.)

Butyrylcyanessigester, $CH_3CH_2CH_2COCH(CN)COOC_2H_5$. Wie der vorhergehende Körper mit Hilfe von Butyrylchlorid dargestellt. — Bei 66 Millim. Druck bei 166—178° siedend. — $(C_9H_{12}NO_3)_2Ca + 2H_2O$. — $(C_9H_{12}NO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ (199).

Isobutyrylcyanessigester, $(CH_3)_2CHCOCH(CN)COOC_2H_5$. Wie die vorhergehenden Verbindungen mit Hilfe von Isobutyrylchlorid dargestellt. — Siedep. 170—177° bei 85 Millim. Druck. — $(C_9H_{12}NO_3)_2Ca + 2H_2O$ (199).

Nitril $C_9H_{18}O_2(CN)_2$ (201).

Cyanvalerolacton, $C_6H_7NO_2 = \begin{matrix} CH_3C(CN)CH_2CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{ ——— } CO \end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung nascenter Blausäure auf Lävulinsäure, $CH_3COCH_2CH_2COOH$. — Schmp. 32° (204).

Dioxyadipinsäurenitril, $C_4H_6(OH)_2(CN)_2$, entsteht bei 4—5 stündigem Erwärmen des Anhydrides $C_4H_6O_2$ des Erythrits mit 2 Mol. wasserfreier Blausäure auf 50—55°. — Amorph. Wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Liefert bei der Zersetzung mit Aetzkali Dioxyadipinsäure (202).

Nitrile dreibasischer Säuren.

Cyanbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ CH(CN)COOC_2H_5 \end{array}$, entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumcyanessigester (218), sowie von Cyankalium auf Brom- oder Chloressigester in alkoholischer Lösung (219). Er siedet fast unzersetzt bei 280—290°, bei 157—160° bei 14 Millim. Druck. Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Bernsteinsäure.

Methylcyanbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(CN)(CH_3)COOC_2H_5 \end{array}$, entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl auf Cyanbernsteinsäureester. — Siedep. 183—186° unter 3·5 Millim. Druck (221).

Aethylcyanbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(CN)C_2H_5)COOC_2H_5 \end{array}$, entsteht wie der vorhergehende Ester bei Anwendung von Jodäthyl statt Jodmethyl. — Destillirt im Vacuum bei 170—180° und liefert unter der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure den Ester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(C_2H_5)(CO.OC_2H) \end{array}$ (221).

Dimethylcyanbernsteinsäure, $\begin{array}{l} CH_3CHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_3C(CN)COOC_2H_5 \end{array}$, entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium (96 Grm., 96—98proc.) auf mit absolutem Alkohol (130 Grm.) verdünntem α-Brompropionsäureester (258 Grm.) neben Cyanpropionsäureester, sowie bei der Behandlung von Natrium-α-cyanpropionsäureester mit α-Brompropionsäureester. — Siedep. 272—273°. Liefert beim Behandeln mit Salzsäure die beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (220).

Propylcyanbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(CN)(C_3H_7)COOC_2H_5 \end{array}$. Aus Natriumcyanbernsteinsäureester undJodpropyl. — Siedep. 204—206° unter 4·5 Millim. Druck (221).

Diäthylcyanbernsteinsäureester, $\begin{array}{l} C_2H_5CHCOOC_2H \\ | \\ C_2H_5C(CN)COOC_2H \end{array}$, bildet sich neben α-Cyanbuttersäureester bei der Einwirkung von Cyankalium auf α-Brombuttersäureester in alkoholischer Lösung, sowie von diesem Ester auf Natriumcyanbuttersäureester. — Siedep. 280—286° (219).

Nitrile vierbasischer Säuren.

Cyantricarballylsäureester, $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ C(CN)COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Chloressigester auf Cyanbernsteinsäureester und neben diesem beim Behandeln von Natriumcyanessigester mit Chloressigester. — Schmp. 40—41°. Löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser (218).

Nitrile der aromatischen Reihe.

Nitrile einbasischer Säuren.

Benzonitril, C_6H_5CN, wurde zuerst von FEHLING (228) durch trockne Destillation von benzoësauren Ammmoniak, $C_6H_5COONH_4$, dargestellt. Diesem Körper, resp. dem um 1 Mol. Wasser ärmeren [Benzamid, $C_6H_5CONH_2$ kann

ausserdem durch die verschiedensten Mittel Wasser unter Bildung von Benzonitril entzogen werden, so durch Schwefelsäure (229), Baryt (230), Benzoylchlorid (231), Phosphorsäureanhydrid (232), Phosphorpentachlorid (233), Phosphorpentasulfid (234), benzoësaures Kalium (235), Kalk (236). Benzonitril bildet sich ferner, wenn man Hippursäure für sich oder mit Zinkchlorid destillirt (237), bei der Einwirkung von Rhodankalium (238) und von cyansaurem Kalium (239) auf Benzoylchlorid, bei der Destillation von benzolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium (240), beim Erhitzen von Chlorbenzol oder Brombenzol (241) mit gelbem Blutlaugensalz, Cyanblei oder Cyansilber, beim Destilliren von Phosphorsäuretriphenylester mit gelbem oder rothem Blutlaugensalz oder Cyankalium (242) und bei der Einwirkung von Cyangas auf Benzol (241). Auch bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man Benzonitril (243). Ferner ist seine Bildung aus benzoësaurem Kalium beim Behandeln mit Bromcyan beobachtet (245), aus Benzaldoxim, $C_6H_5CH=N(OH)$, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (249), aus m-Cyanbenzoësäure beim Destilliren mit Kalk (376).

Da sich das isomere Phenylcarbylamin, C_6H_5NC, ziemlich leicht (so beim Erhitzen auf 200—220°, theilweise aber auch schon beim Kochen unter Rückfluss (244)] in Benzonitril umlagert, so bildet sich dieses vielfach bei Reactionen, bei denen in erster Linie Phenylcarbylamin entsteht. So entsteht es aus Anilin bei der Destillation mit Oxalsäure ($C_6H_5NH_2 + C_2O_4H_2 = CO_2 + H_2O + C_6H_5NHCOH = CO_2 + 2H_2O + C_6H_5NC = CO_2 + 2H_2O + C_6H_5CN$) (246) oder besser beim Erhitzen von Formanilid C_6H_5NHCOH, mit Zinkstaub (247), bei der Einwirkung von Jodbenzol auf Cyansilber (241), beim Entschwefeln von Phenylsenföl, C_6H_5NCS mit Kupferpulver (244). Seine Bildung ist ferner beobachtet unter den Produkten, welche man bei der Destillation von Dimethylanilin durch glühende Röhren erhält (248).

Behandelt man Benzoësäure mit Rhodankalium, so entsteht Benzonitril nach der Gleichnng: $2C_6H_5COOH + CNSK = C_6H_5COOK + C_6H_5CN + CO_2 + H_2S$. Die Ausbeute beträgt 80% der auf Grund dieser Gleichung berechneten Menge an Nitril (121). Vortheilhafter verwendet man statt des Rhodankaliums Rhodanblei — $2C_6H_5COOH + Pb(CNS)_2 = 2C_6H_5CN + PbS + H_2S + 2CO_2$

Man erhitzt Benzoësäure mit etwas mehr als nach dieser Gleichung berechneten Menge Rhodanblei am Rückflusskühler, bis die Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schwach geworden ist, und destillirt sodann das Benzonitril ab. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge und mit Aether geschüttelt und sodann der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält aus 100 Grm. Benzoësäure im Durchschnitt 50—55 Grm. Benzonitril (250).

Auch durch Einwirkung von Kupfercyanür-Cyankalium auf Diazobenzolchlorid lässt sich Benzonitril darstellen (327.)

25 Grm. krystallisirter Kupfervitriol werden in 150 Grm. Wasser durch Erwärmen gelöst und der heissen Lösung 28 Grm. 96proc. Cyankaliums zugesetzt. Der anfänglich unter Cyangas-Entwicklung entstehende Niederschlag löst sich bald wieder in der Cyankaliumlösung auf. Zu dieser Lösung, welche in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ca. 90° erhitzt wird, lässt man aus einem Scheidetrichter unter tüchtigem Schütteln eine Diazobenzolchloridlösung (7 Grm. Natriumnitrit, gelöst in 20 Grm. Wasser wird mit einer Lösung von 9·3 Grm. Anilin in 20·6 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·17 und 80 Grm. Wasser versetzt) langsam einfliessen. Alsdann wird destillirt, das übergehende Oel mit Aether extrahirt, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fractionirt. Ausbeute 6·5 Grm. Benzonitril (327).

Das Benzonitril bildet eine farblose, nach Bittermandelöl riechende, bei 191°

siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 1·023, bei 16·8° das spec. Gew. 1·0084 hat (251.) Es schmilzt bei — 17° (252.) Es löst sich wenig in kaltem, in etwa 100 Thln. kochendem Wasser, mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar (228). Bei der Einwirkung von Säuren und von Alkalien liefert es Benzamid und Benzoësäure. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd geht in Gegenwart geringer Mengen Kalilauge Benzonitril quantitativ in Benzamid über (253). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Benzonitril substituirend ein. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure liefert es Benzoësulfosäure und Benzoldisulfosäure (254). Lässt man dagegen rauchende Schwefelsäure mit Benzonitril 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird dasselbe grösstentheils zu Kyaphenin polymerisirt. Ein kleiner Theil wird in Dibenzimidoxyd, $\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ \quad >O \\ C_6H_5C=NH \end{matrix}$, übergeführt. Mässigt man die Einwirkung durch Verdünnung des Benzonitrils mit Benzol, so entsteht fast ausschliesslich der letztere Körper (255). Bildung von Sulfobenzamidsäure, $C_6H_4(CONH_2)SO_3H$, aus Benzonitril (256). Bildung von Amidinen aus Benzonitril (s. Bd. I, pag. 521).

Gasförmige Salzsäure wirkt in Gegenwart von Alkoholen unter Bildung von Imidoäthern ein (s. Bd V, pag. 241). Mit Aldehyden liefert Benzonitril in Gegenwart von conc. Schwefelsäure Abkömmlinge des Benzamids, so z. B. mit Acetaldehyd Aethylidendibenzamid ($C_2H_4O + 2C_7H_5N + H_2O = CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$) (263).

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (257), wie bei derjenigen mit Natrium und absolutem Alkohol (258) liefert Benzonitril Benzylamin, $C_6H_5CH_2NH_2$, neben anderen Produkten. Nach Einführung des Benzonitrils in den thierischen Organismus treten im Harn die Aetherschwefelsäuren des Nitrils der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure auf (259). Durch Schwefelwasserstoff wird es in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak in Thiobenzamid, $C_9H_5CSNH_2$, übergeführt (260). Bei der Einwirkung von Natrium (261), sowie von Zinkäthyl (262) liefert Benzonitril neben anderen Körpern Kyaphenin (s. unten.) Benzonitril vereinigt sich mit Brom, den Halogenwasserstoffsäuren und einer Reihe von Metallchloriden.

Benzonitrildibromid, $C_6H_5CNBr_2$. — Benzonitrilmonobromid, $(C_6H_5CN)_2Br_2$ (264).

Benzonitrildihydrochlorid, $C_6H_5CN \cdot 2HCl = C_6H_5CCl_2NH_2$ (265).

Benzonitrildihydrobromid, $C_6H_5CN \cdot 2HBr = C_6H_5CBr_2NH_2$, entsteht durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in vorher schwach erwärmtes Benzonitril und Sublimation des Produktes im Bromwasserstoffstrom. — Schmp. 70°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Benzamid neben kleinen Mengen von Benzonitril und Benzoësäure (266).

Benzonitril und Jodwasserstoff (267).

Benzonitril vereinigt sich mit Antimonpentachlorid unter Erwärmung zu einem gelben krystallinischen Körper. Erhitzt man es mit überschüssigem Chlorid nach und nach auf 360°, so resultirt Perchlorbenzonitril, C_6Cl_5CN (268).

Benzonitril-Goldchlorid, $C_6H_5CN \cdot AuCl_3$.

Benzonitril-Platinchlorid, $(C_6H_5CN)_2PtCl_4$.

Benzonitril-Zinnchlorid, $(C_6H_5CN)_2 \cdot SnCl_4$.

Benzonitril-Titanchlorid, $(C_6H_5CN)_2TiCl_4$ (269).

Substitutionsprodukte des Benzonitrils (s. den Art. Benzoësäure Bd. II, pag. 154).

Imidobenzoylcyanmethyl, $C_9H_8N_2 = C_6H_5C(NH)CH_2CN$ oder $C_6H_5C(NH_2) = CHCN$, (β-Amidozimmtsäurenitril) entsteht wie die nachfolgende

Verbindung bei Anwendung von Cyanmethyl statt Cyanäthyl. — Nadeln vom Schmp. 86° (213). Liefert mit verdünnter Salzsäure glatt Cyanacetophenon (214).

Imidobenzoylcyanäthyl, $C_6H_5C(NH)CH(CH_3)CN$ oder $C_6H_5C(NH_2) = CH(CH_3)CN$ (β-Amido-α-Methylzimmtsäurenitril). Die Natriumverbindung dieses Körpers bildet sich, wenn man ein Gemenge von Benzonitril und Cyanäthyl in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt (s. oben dimolekulares Cyanäthyl pag. 666). Schief abgeschnittene Prismen, welche gegen 97° schmelzen Bei der Einwirkung von Salzsäure liefert der Körper α-Benzoylcyanäthyl, $C_6H_5COCH(CH_3)CN$ (211).

Kyaphenin, $(C_6H_5)_3(CN)_3$. Polymerisationsprodukt des Benzonitrils. Wurde zuerst von Cloëz erhalten und zwar bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumcyanat (270). Es bildet sich beim Erhitzen der Bromide des Benzonitrils mit Kalk (271), beim Behandeln von Benzonitril mit Natrium (261), neben Benzonitril bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzamid (272).

Kyaphenin bildet sich sehr leicht durch Ammoniakverlust aus Benzoylamidin (273). Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzamid (274) und von Zinkäthyl auf Benzonitril (262).

Lässt man Natrium auf Cyanurchlorid und die berechnete Menge Brombenzol, gelöst in absolutem Aether (384), oder auf Cyanurchlorid und Jodbenzol unter Zusatz von wenig Benzol (385) einwirken, so bildet sich Kyaphenin. Das Hauptprodukt der Reaction ist indessen nicht dieses, sondern Diphenylcyanurchlorid, $(C_6H_5)_2(CN)_3Cl$ [Schmp. 136°; Siedep. 236—237° unter ca. 15 Millim. Druck]. Dagegen wirkt Cyanurchlorid nicht auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (384).

Zur Darstellung löst man Benzonitril in rauchender Schwefelsäure und giesst nach etwa 24 Stunden die Lösung in das 5—6fache Vol. Wasser. Der entstehende Niederschlag wird aus Toluol umkrystallisirt (255).

Das Kyaphenin bildet farblose Nädelchen vom Schmp. 231°. Es ist sublimirbar und siedet unzersetzt oberhalb 350°; unter einem Druck von 15 Millim. liegt sein Siedepunkt bei ca. 285° (276). Es ist nicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist und in Aether, dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff und in heissem Toluol. Es kann ohne Veränderung mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit Salzsäure gekocht werden. Dagegen wird es sowohl durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 220° (275), als durch concentrirte Salzsäure bei 250° unter Bildung von Benzoësäure zersetzt (262). Auch beim Kochen mit Schwefelsäure liefert es, obwohl nicht leicht, Benzoësäure und Ammoniak (276). Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf erhitztes Kyaphenin bilden sich geringe Mengen von Benzonitrildihydrobromid (275).

Trinitrokyaphenin, $(C_6H_4NO_2)_3(CN)_3$, bildet sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Kyaphenin (270).

Methyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2(CH_3)(CN)_3$.

Man trägt in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 5 Thln. Benzonitril und 2 Thln. Acetylchlorid 2 Thle. Aluminiumchlorid ein, erwärmt 6 Stunden allmählich auf 40—50° und hierauf noch einen halben Tag auf 70°, giesst sodann im Eiswasser ein, nimmt nach kurzem Stehenlassen und Abgiessen des Wassers in Aether auf, filtrirt und unterwirft nach dem Abdunsten des Aethers der Destillation am besten unter stark vermindertem Druck. Es destillirt unverändertes Benzonitril, sodann Benzoësäure und schliesslich unter einem Druck von 15 Millim. bei 220—230° eine bald krystallinisch erstarrende Masse. Man krystallisirt diese aus Alkohol um. Ausbeute 50 Grm. aus 100 Grm. Acetylchlorid.

Glänzende feine Nadeln vom Schmp. 110°. Siedep. 227° unter 15 Millim. Druck. Gegen Kalilauge sehr beständig; auch bei anhaltendem Kochen damit entweichen nur Spuren Ammoniak; wird dagegen beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1:3) unter Bildung von Benzoësäure und Essigsäure zersetzt (276).

Die Salze werden bereits durch Wasser zerlegt. Das salzsaure Salz, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot HCl$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die benzolische Lösung des Körpers in Form kleiner Nädelchen. Das Platinsalz, $PtCl_4 \cdot 2(C_{16}H_{13}N_3HCl)$, bildet sich bei Zusatz von Platinchlorid zur schwach erwärmten, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Körpers hergestellten Lösung des salzsauren Salzes (276).

Aethyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2(C_2H_5)(CN)_3$. Wie die vorhergehende Verbindung aus 5 Thln. Benzonitril und 2·5 Thln. Propionylchlorid mit Hilfe von 2·5 Thln. Aluminiumchlorid dargestellt. — Schmp. 67°. Siedep. 233 bis 234° unter 15 Millim. Druck. — $PtCl_4 \cdot 2(C_{17}H_{15}N_3 \cdot HCl)$(276).

Propyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2(C_3H_7)(CN)_3$. Wie die vorhergehende Verbindung durch Einwirkung von 2½ Thln. Aluminiumchlorid auf 5 Thle. Benzonitril und 3 Thle. Normalbutyrylchlorid dargestellt. — Schmp. 78·5°. Siedep. 239° unter 15 Millim. Druck. Zersetzt sich mit Schwefelsäure unter Bildung von Buttersäure und Benzoësäure. — $PtCl_4 \cdot 2(C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2$ (276).

Normalhexyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2(C_6H_{13})(CN)_3$. Wie die vorhergehenden Verbindungen dargestellt unter Anwendung von 4 Thln. Heptoylchlorid, 5 Thln. Benzonitril und 2½ Thln. Aluminiumchlorid. — Schmp. 44°. Siedep. 265° unter 15 Millim. Druck. — $PtCl_4 \cdot 2(C_{21}H_{23}N_3 \cdot HCl)$ (276).

Normalpentadecyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2(C_{15}H_{31})(CN)_3$, wird beim Behandeln von 5 Thln. Benzonitril und 3 Thl. Palmitylchlorid mit 3 Thln. Aluminiumchlorid erhalten. — Schmp. 64°. Siedep. 327—328° bei 13 Millim. Druck (276).

Benzylcyanid (Phenylacetonitril), $C_6H_5CH_2CN$, findet sich in den mit den Wasserdämpfen flüchtigen Oelen der Kapuzinerkresse *(Tropäolum majus)* (277) und der Gartenkresse *Lepidium sativum)* (278). Es wurde zuerst von CANNIZZARO (279) durch Behandeln von Benzylchlorid mit Cyankalium erhalten und bildet sich auch bei der Destillation von benzylsulfosaurem Kalium mit Cyankalium (280).

Zur Darstellung erhitzt man Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, mit Cyankalium (am besten reinem (281)] in wässrig-alkoholischer Lösung am Rückflusskühler, giesst vom Chlorkalium ab, destillirt den Alkohol ab und reinigt den Rückstand durch Destillation mit Wasserdämpfen und mehrfache Rectification des mit diesem flüchtigen Oeles (283).

Das Benzylcyanid bildet eine farblose, das Licht stark brechende, bei 231·9° (corr.) siedende, aromatische Flüssigkeit, welche bei 18° das spec. Gew. 1·0146 besitzt (277). Unter etwa 12 Millim. Druck liegt der Siedepunkt bei 107—107·4° (284) und bei 8° hat es das spec. Gew. 1·0155 (283). Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril entsteht in kleiner Menge neben Benzacin, $C_{32}H_{27}N_3O$, und anderen Körpern Kyanbenzin, $(C_8H_7N)_3$ (285). Dieser Körper bildet sich übrigens auch in kleiner Menge bei der Darstellung des Benzylcyanids aus Benzylchlorid (286).

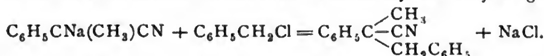
Im Benzylcyanid ist, vermöge des Einflusses der electronegativen Gruppen Phenyl und Cyan, der Wasserstoff des Methylens durch Metalle substituirbar, und es gelingt durch successive Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung oder besser festem, trocknem Aetznatron und Alkylhalogeniden den-

selben durch Alkyle zu ersetzten. Lässt man z. B. Natron und Jodmethyl auf Benzylcyanid einwirken, so erhält man α-Methylbenzylcyanid:



$$C_6H_5CHNaCN + CH_3J = NaJ + C_6H_5CH(CH_3)CN.$$

Behandelt man diesen Körper sodann mit Natron und Benzylchlorid, so wird an die Stelle des zweiten Wasserstoffatoms des Methylens Benzyl eingeführt:



$$C_6H_5CNa(CH_3)CN + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5C\begin{cases}CH_3\\CN\\CH_2C_6H_5\end{cases} + NaCl.$$

Aber merkwürdigerweise gelingt es nicht unter allen Umständen auf diesem Wege zwei Radicale an die Stelle des Wasserstoffs der Methylengruppe zu substituiren. Wohl ist es immer möglich, ein Wasserstoffatom zu ersetzen, aber die Substituirung des zweiten ist nicht unter allen Umständen ausführbar. Ist das zuerst eingeführte Radical Methyl, Aethyl, Propyl oder Amyl, so kann das zweite Wasserstoffatom noch durch Benzyl vertreten werden. Besitzt das erste Radical aber einen höheren Kohlenstoffgehalt, ist das erste Wasserstoffatom durch Hexyl, Heptyl, Octyl oder Benzyl ersetzt worden, so verliert das zweite Wasserstoffatom die Substituirbarkeit. Dagegen wird diese eine leichtere, wenn an die Stelle des ersten Wasserstoffatoms ein aromatisches Radical derart getreten ist, dass der Kohlenstoff des Methylens noch an einen zweiten aromatischen Kern direct gebunden erscheint. So ist das Wasserstoffatom im Diphenylacetonitril, $(C_6H_5)_2CHCN$, sowie im p-Tolylphenylacetonitril, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3C_6H_4\end{matrix}\!>\!CHCN$ (400) sehr leicht durch Alkyle ersetzbar (V. MEYER, Ann. 250, pag. 118; Rossolymo, Ber. 22. pag. 1233).

Die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe theilen mit dem Benzylcyanid die am Benzolrest substituirten Benzylcyanide.

Benzylcyanid besitzt die Fähigkeit, sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu condensiren und so Nitrile zu liefern, welche als Derivate des Acrylsäurenitrils, $CH_2 = CHCN$, betrachtet werden können (399). Setzt man z. B. zu einem Gemische von 10 Grm. Benzylcyanid und 9·5 Grm. Benzaldehyd 5 Cbcm. einer 20proc. Natriumäthylatlösung, so bildet sich sehr leicht das Phenylzimmtsäurenitril (Diphenylacrylsäurenitril:



$$C_6H_5COH + CH_2(C_6H_5)CN = C_6H_5CH:C(C_6H_5)CN.$$

Die analoge Condensation erleidet das Benzylcyanid mit Anisaldehyd, $CH_3OC_6H_4COH$, und den drei isomeren Nitrobenzaldehyden, $(NO_2)C_6H_4COH$. Mit Furfurol entsteht auf dieselbe Weise das α-Phenylfurfuracrylsäurenitril, $C_4H_3O - CH = C(C_6H_5)CN$. Schmp. 42—43°; dieses verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu dem bei 113—114° schmelzenden Bibromid $C_4H_3OCHBrCBr(C_6H_5)CN)$ (401). Die durch Substitution in der Seitenkette vom Benzylcyanid sich ableitenden Homologen desselben bilden analoge Condensationsprodukte mit Aldehyden nicht. Das oben erwähnte Phenylzimmtsäurenitril entsteht auch aus Benzylcyanid, wenn man dasselbe mit Natron und Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, in Reaction bringt (400).

Isonitrosobenzylcyanid, $\begin{matrix}C_6H_5C = NOH\\ |\\ CN\end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung salpetriger Säure auf die alkoholische, mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Benzylcyanid (402). Einfacher erhält man es, wenn man die äquivalenten Mengen Benzylcyanid, Amylnitrit und Natriumalkoholat auf einander reagiren lässt, wobei sich das Natriumsalz der Isonitrosoverbindung abscheidet (401). — Krystallisirt

aus heissem Wasser in Blättchen vom Schmp. 129°. Liefert mit alkoholischem Kali verseift Oximidophenylessigsäure.

Natriumsalz, $C_6H_5C(CN)=NONa$. Gelbliches krystallinisches Pulver.

Kaliumsalz, $C_6H_5C(CN)=NOK$. Wie das Natriumsalz dargestellt (401).

Die neutrale Lösung des Isonitrosobenzylcyanids in Ammoniak oder den Alkalien giebt mit den Lösungen von salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Blei Niederschläge der betreffenden Salze.

Silbersalz, $C_6H_5C(CN)=NOAg$. Gelbe, kleine Krystalle (402).

Kupfersalz, $(C_6H_5C(CN)=NO)_2Cu$. Blaugrünes Pulver (401).

Bleisalz, $(C_6H_5C(CN)=NO)_2Pb + PbO$. Weisser Niederschlag (401).

Phenyldichloracetonitril, $C_6H_5CCl_2CN$. Aus Benzoylcyanid und Phosphorpentachlorid. — Siedep. 223—224° (289).

Benzylcyanid und Brom. Lässt man ein Molekül Brom auf ein Molekül Benzylcyanid bei 120—130° einwirken, so bildet sich Phenylbromacetimidbromid, $C_6H_5CHBrCN\cdot HBr$ und Phenylbromacetonitril, $C_6H_5CHBrCN$. Das letztere liefert beim Erhitzen auf 160—170° Dicyanstilben, $C_6H_5C(CN)=C(CN)C_6H_5$, einen Körper, welchen man auch bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei 160—180° erhält. Auch beim Behandeln von Phenylbromacetonitril mit alkoholischem Cyankalium erhält man Dicyanstilben und zwar neben Dicyandibenzyl, $C_6H_5CH(CN)CH(CN)C_6H_5$, wenn man bei dieser Reaction mehr als ein 1 Thl. Cyankalium auf 3 Thle. Phenylbromacetonitril anwendet. Alkoholisches Kali wirkt auf Phenylbromacetonitril unter Bildung von Diphenylmaleïnsäure ein. Beim Behandeln von Phenylacetonitril mit Brom bei 160—180° bildet sich neben Dicyanstilben noch ein zweiter mit diesem isomerer Körper (287).

p-Chlorbenzylcyanid, $C_6H_4ClCH_2CN$. Schmp. 29·9° (288).

o-Brombenzylcyanid, $C_6H_4BrCH_2CN$. Aus o-Brombenzylbromid und alkoholischem Cyankalium. — Oel (290).

m-Brombenzylcyanid, $C_6H_4BrCH_2CN$. Aus m-Brombenzylbromid. — Oel (300).

p-Brombenzylcyanid, $C_6H_4BrCH_2CN$. Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Cyankalium. — Schmp. 46° (301).

Das p-Brombenzylcyanid liefert, wie das Benzylcyanid (s. pag. 181). Condensationsprodukte mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und Furfurol. Ebenso kann aus demselben eine Isonitrosoverbindung $C_6H_4BrC(CN)=NOH$ (Schmp. 131—132°) dargestellt werden (401).

o-Jodbenzylcyanid, C_6H_4OCHCN. — Aus o-Jodbenzylbromid und Cyankalium in alkoholischer Lösung. — Oel (302).

p-Jodbenzylcyanid, $C_6H_4JCH_2CN$. Aus p-Jodbenzylbromid. — Perlmutterglänzende Platten vom Schmp. 50·5° (303).

o-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2)CH_2CN$. Trägt man Benzylcyanid in das fünffache Gewicht Salpetersäure (spec. Gew. 1·50) ein, so bilden sich neben überwiegenden Mengen von p-Nitrobenzylcyanid sehr kleine Mengen der o- und m-Verbindung (304, 305, 306, 309). o-Nitrobenzylcyanid entsteht ferner neben anderen Verbindungen beim Behandeln von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Cyankalium (307, 308). — Krystallisirt aus den üblichen organischen Lösungsmitteln in grossen rhombischen strohgelben, fast farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 84°, aus heissem Wasser in flachen Nadeln. Die Lösungen nehmen auf Zusatz der geringsten Menge freien Alkalis, sowie grösserer Mengen Ammoniaks

oder kohlensaurer Alkalien eine tief blauviolette Färbung an, welche beim Ansäuren momentan verschwindet. Der Farbstoff ist gegen Licht unbeständig (304, 307). Es beruht die Färbung auf der Bildung salzartiger Verbindungen [$NO_2(C_6H_4CHKCN$] (404, 405).

m-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4NO_2CH_2CN$, entsteht beim Nitriren von Benzylcyanid (s. die vorhergehende Verbindung) (304) beim Behandeln von m-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Cyankalium (308). — Grosse, monokline Krystalle vom Schmp. 61° (304).

p-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2)CH_2CN$, entsteht als Hauptprodukt beim Nitriren von Benzylcyanid (s. o-Nitrobenzylcyanid). — Krystallisirt aus Alkohol in Täfelchen oder derben Nadeln. Schmp. 116° (305, 309, 310). — Versetzt man eine alkoholische Lösung mit alkoholischem Kali und hierauf mit einer wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man einen in orangegelben Nadeln krystallisirenden, bei 201—202° schmelzenden Körper $C_{14}H_{10}N_4O_2$ (306). In alkoholischem Kali oder Natron löst sich p-Nitrobenzylcyanid mit carmoisinrother Farbe, indem sich ein Kaliumsalz, resp. Natronsalz bildet. Auf Zusatz von o-p-Dinitrobrombenzol wird die Lösung violettblau (404). Aus dem Kaliumsalz können andere gefärbte Salze mit schweren Metallen dargestellt werden (405)

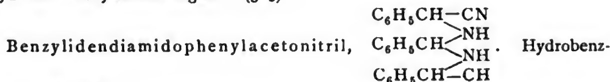
Dimolekulares Benzylcyanid (215).

Phenylamidoacetonitril, $C_6H_5CH(NH_2)CN$, entsteht, wenn man die äquivalente Menge alkoholischen Ammoniaks auf Benzaldehydcyanhydrin (s. unten) einwirken lässt. Der Körper hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als krystallinisch erstarrendes Oel (311). Verbindet sich mit Salzsäure zu einem in langen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Salz $C_6H_5CH(CN)NH_2 \cdot HCl$ welches auch bei vorsichtiger Zersetzung des nachfolgend beschriebenen Benzylidendiamidophenylessigsäurenitrils mit Salzsäure entsteht (312). Durch Einwirkung von Säuren liefert der Körper Phenylamidoessigsäure.

Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid), $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5CH:NCH(CN)C_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf rohes (blausäurehaltiges) Bittermandelöl (314), bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Hydrobenzamid (315). Bei dieser Reaction bildet sich zunächst das unten als Benzylidendiamidophenylacetonitril beschriebene Additionsprodukt von Blausäure an Hydrobenzamid, das sich mit Wasser in Benzaldehyd und Phenylamidoacetonitril zersetzt, welche auf einander unter Bildung von Benzoylazotid —

$$(C_6H_5CHO + H_2NCH(CN)C_6H_5 = H_2O + C_6H_5CH = NCH(CN)C_6H_5)$$

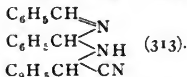
einwirken (313). — Kleine, farblose Kryställchen, unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzäure in Benzaldehyd und Phenylamidoessigsäure (313).



Benzylidendiamidophenylacetonitril, $C_6H_5CH{-}CN$, $C_6H_5CH{<}^{NH}_{NH}$, $C_6H_5CH{-}CH$. Hydrobenzamid, $C_6H_5CH{=}N$, $C_6H_5CH{<}$, $C_6H_5CH{=}N$, wird in 2 Mol. absolute Blausäure unter Eiskühlung eingetragen. Es entsteht ein Oel, das bei der Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt. — Schmp. 55°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem. Liefert beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung mit zwei Molekülen Salzsäure ein krystal-

linisches Salz, dass beim Zusammenbringen mit Wasser wieder grösstentheils zerlegt wird. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure zunächst in Benzaldehyd und Phenylamidoacetonitril, $[(C_6H_5CH)_3(NH)_2(CN)_2 + H_2O = C_6H_5CHO + 2C_6H_5CH(NH_2)CN)$, das dann weiter in Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5CH(NH_2)COOH$, übergeht (312).

Auch mit 1 Mol. Blausäure bildet Hydrobenzamid ein Additionsprodukt



(313).

Phenylmethylamidoacetonitril, $C_6H_5CH(NHCH_3)CN$. Aus Benzaldehydcyanhydrin durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge alkoholischer Methylaminlösung auf 60—80° dargestellt. — Zerfliessliche Krystalle (316).

Phenylanilidoacetonitril, $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CN$, entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf eine Mischung von Benzaldehyd und Anilin (oder salzs. Anilin) und bei der Einwirkung von Blausäure auf Benzylidenanilin, $C_6H_5CH = NC_6H_5$ (317), sowie wenn man Benzaldehydcyanhydrin und Anilin, in wenig Alkohol gelöst einige Stunden auf 100° erhitzt. — Schmp. 85°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, aus absolutem Alkohol in rothen, derben Prismen (318). Liefert in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Brom Phenyldibromanilidoacetonitril, $C_6H_5CH(NHC_6H_3Br_2)CN$ (hellgelb gefärbte Rhomboëder vom Schmp. 92°), beim Erhitzen mit Schwefel Benzenyl-o-Amidophenylmercaptan, $C_6H_4<^{N}_{S}>CC_6H_5$, und beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure das dem Nitril entsprechende Amid $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CONH_2$ (318).

o-Amidobenzylcyanid, $C_6H_4(NH_2)CH_2CN$. Sehr unbeständig. — Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzylcyanid (304).

m-Amidobenzylcyanid, $C_6H_4(NH_2)CH_2CN$. Durch Reduction des m-Nitrobenzylcyanids (304) sowie des Metanitrophenylnitroacrylsäureesters, $C_6H_5(NO_2)CH:C(NO_2)CO_2C_2H_5$ (320), mit Zinn und Salzsäure erhalten. — Oelige, noch bei — 17° nicht erstarrende Flüssigkeit. Beim Kochen des salzsauren Salzes in verdünnter Lösung mit salpetrigsaurem Natron entsteht m-Oxybenzylcyanid (304).

p-Amidobenzylcyanid, $C_6H_4(NH_2)CH_2CN$, entsteht bei der Reduction von p-Nitrobenzylcyanid in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure (309), sowie dei der Reduction von p-Nitrobenzylcyanid mit Zinn und Salzsäure (319). Als Nebenprodukt wird es bei der Einwirkung der gleichen Agentien auf p-Nitrophenylnitroacrylsäureester, $C_6H_4(NO_2)CH:C(NO_2)COOC_2H_5$ (321) erhalten. Krystallisirt aus heissem Wasser in breiten Blättern (319). Schmp. 46°. Siedepunkt 312° (321).

Salzsaures p-Amidobenzylcyanid, $C_6H_4(NH_2)CH_2CN \cdot HCl$. Tafelförmige Krystalle (309, 319, 321).

Salpetersaures Salz. Grosse, bräunliche Blätter (321).

Schwefelsaures Salz, $(C_8H_8N_2)_2SO_4H_2$. Lange, glänzende Nadeln (321).

Platinsalz, $PtCl_4 + 2(C_8H_8N_2 \cdot HCl)$ (309, 321).

Dibrom-p-amidobenzylcyanid, $C_8H_6Br_2N_2$, Nadeln (321).

m-Nitro-p-Amidobenzylcyanid, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CH_2CN$, m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid (s. unten) wird in 50 Thln. siedenden Wassers gelöst, so lange mit Normalkalilösung versetzt, bis die alkalische Reaction bestehen bleibt. —

Krystallisirt aus Wasser in orangegelben, schiefrhombischen Plättchen vom Schmelzpunkt 117—118°. Verhalten zu salpetriger Säure (319).

p-Acetamidobenzylcyanid, $C_6H_4(NHC_2H_3O)CH_2CN$. Neben geringeren Mengen der nachfolgenden Diacetverbindung, erhalten durch 5 Minuten langes Erwärmen des Nitrils mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. — Seideglänzende Nadeln. Schmp. 97° (319, 321).

m-Nitro-p-Acetamidobenzylcyanid, $C_6H_3(NO_2)(NHC_2H_3O)CH_2CN$. Man lässt 8—10 Thle. rothe, rauchende Salpetersäure auf die Acetverbindungen des p-Amidobenzylcyanids einwirken. — Schwefelgelbe Nadeln oder 4- bis 6-eckige Plättchen vom Schmp. 112—113° (319).

m-Brom-p-Acetamidobenzylcyanid, $C_6H_3Br(NHC_2H_3O)CH_2CN$, Schmp. 127—129° (319).

p-Diacetamidobenzylcyanid, $C_6H_4(NHCOCH_3)_2CH_2CN$, entsteht neben der vorhergehenden Verbindung bei 20 Minuten langem Kochen des Nitrils mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. — Glasglänzende Nadeln vom Schmp. 152—153° (319).

o-Cyantoluol, (Nitril der o-Toluylsäure), $C_6H_4(CN)CH_3$, entsteht beim Erhitzen von o-toluolsulfosaurem Kalium mit Cyankalium (322), beim Entschwefeln von o-Tolylsenföl mit Kupferpulver (323), beim Kochen von o-Tolylcarbylamin (324), beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (325), beim Erhitzen von Phosphorsäure-o-Kresylester mit Cyankalium (326), sowie beim Behandeln von o-Diazotoluolchlorid mit Kupfercyanür-Cyankalium (328). Es bildet sich ferner in kleiner Menge, wenn man ein Gemisch von Benzol und Monochloracetonitril mit Chloraluminium am Rückflusskühler erhitzt (379). — Siedepunkt 203—204°.

o-Cyanbenzylchlorid, $C_6H_4(CN)CH_2Cl$, entsteht beim Einleiten von Chlorgas in erhitztes o-Cyantoluol. — Monokline, glasglänzende Krystalle; Schmelzpunkt 60—61·5°; Siedep. 252° unter 758·5 Millim. Druck (329).

o-Cyanbenzalchlorid, $C_6H_4(\overset{1}{C}N)\overset{2}{C}HCl_2$, entsteht bei genügend langem Einleiten von Chlor in siedendes o-Cyantoluol. — Siedep. 260°. Geht beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 170° in Phtalaldehydsäure über (380).

o-Cyanbenzotrichlorid, $C_6H_4(\overset{1}{C}N)\overset{2}{C}Cl_3$, bildet sich, wie der vorhergehende Körper. — Schmp. 94—95. Liefert bei der Digestion mit rauchender Salzsäure Phtalsäure (380).

Bromcyantoluol, $C_6H_3(\overset{(1)}{C}H_3)(\overset{(2)}{C}N)\overset{(5)}{Br}$. Schmp. 70° (330).

o-Cyanbenzylamin, $C_6H_4(CN)CH_2NH_2$. o-Cyanbenzylphtalimid, $CN \cdot C_6H_4CH_2N:C_8H_4O_2$, wird mit rauchender Salzsäure behandelt. — Krystallinisch; in der Wärme leicht zersetzlich; die wässrige Lösung zieht Kohlensäure aus der Luft an. Wird durch salpetrige Säure in Nitrosophtalimidin übergeführt (331).

Pikrat, $C_8H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe krystallinische Füllung.

Salzsaures Salz, $C_8H_8N_2HCl + H_2O$, fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes durch concentrirte Salzsäure in Form glänzender Nadeln. Verliert sein Krystallwasser bei 100°. — Das Platinsalz ist schwer löslich (331).

Nitrocyantoluol, $C_6H_3(\overset{(1)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}O_2)(\overset{(5)}{C}N)$. Schmp. 80° (332).

p-Cyantoluol (Nitril der p-Toluylsäure), $C_6H_4(CN)CH_3$, entsteht beim Entschwefeln von p-Tolylsenföl, $C_6H_4(CH_3)NCS$ mit Kupferpulver (323), bei der Einwirkung von Rhodankalium auf p-Toluylsäure (333), bei der Destil-

lation von toluol-p-sulfosaurem Kalium mit Cyankalium (333), beim Erhitzen von Phosphorsäuretri-p-kresylester mit Cyankalium (326), beim Behandeln von Formotoluid, $C_6H_4(CH_3)NHCOH$ mit erhitztem Zinkstaub (247). — Schmp. 28·5°, Siedep. 217·8° (333). Liefert bei der Reduction mit Natrium und Alkohol Tolubenzylamin, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$ (258).

m-Nitro-p-Cyantoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3(\overset{4}{C}N)\overset{3}{N}O_2$. Aus dem entsprechenden Nitrotoluidin durch Behandeln des Diazotirungsproduktes mit Cyankupfer-Cyankalium dargestellt. — Schmp. 101° (388, 387, 386).

m-Amido-p-Cyantoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3(\overset{4}{C}N)(\overset{3}{N}H_2)$. Durch Reduction des vorhergehenden Körpers mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure erhalten. — Schmp. 94° (388, 386).

m-Acetamido-p-Cyantoluol, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{C}N)(\overset{3}{N}HCOCH_3)$. Schmelzpunkt 133° (388).

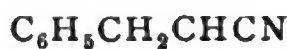
β-Phenyläthylcyanid, (Nitril der Hydrozimmtsäure), $C_6H_5CH_2CH_2CN$, bildet sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Phenyläthylchlorid (334) und ist im ätherischen Oel der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) enthalten (335). Siedep. 261° (corr.); spec. Gew. 1·0014 bei 18° (335).

β-Phenyl-α-Amidopropionitril, $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CN$.

20 Grm. Phenyläthylaldehydcyanhydrin, $C_6H_5CH_2CH(OH)CN$, werden mit 28 Grm. 10 proc. alkoholischer Ammoniaklösung ½—1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich neben dem Amidonitril Phenyl-α-Imidopropionitril (s. unten). 10 proc. Salzsäure löst das Amidonitril auf, während das Imidonitril ungelöst zurückbleibt. Ammoniak fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes das Amidonitril.

Leicht zersetzliches Oel (336).

Salzsaures β-Phenyl-α-Amidopropionitril, $C_6H_5CH_2CH(CN)NH_2 \cdot HCl$. Glänzende, rhombische Prismen (336).



β-Phenyl-α-Imidopropionitril, $C_6H_5CH_2CHCN$ — NH — $C_6H_5CH_2CHCN$, entsteht bei der Be-



handlung von Phenyläthylaldehydcyanhydrin mit Ammoniak neben dem Amidonitril (s. dieses). Bildet nach dem Krystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 86—87°. Das salzsaure Salz, $C_{18}H_{17}N_3 \cdot HCl$, scheidet sich krystallinisch aus, wenn man in die ätherische Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas leitet. Es wird von Wasser in seine Componenten zersetzt.

Krystallisirt man das Phenylimidopropionitril aus Aether um, so krystallisiren zwei verschiedene Modificationen aus. Beide gehören dem monoklinen System an. Die eine bildet grössere flache Prismen mit sechsseitiger Umgrenzung und schmilzt bei 105—106°, die andere bildet kleinere Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung und schmilzt bei 108—109° (336).

α-Phenylpropionitril (Nitril der Hydratropasäure), $C_6H_5CH(CH_3)CN$, erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Amid der Hydratropasäure (398) oder besser durch Behandeln von Benzylcyanid mit festem Aeznatron und Jodmethyl (399).

Aequivalente Mengen von Benzylcyanid und festem, vorher geschmolzenem und in heissem Mörser gepulvertem Natron werden mit einander vermischt, mit Jodmethyl versetzt und gelinde erwärmt. Aus dem entstehenden Gemisch von Methylbenzylcyanid, wenig Amiden, Natron, Jodnatrium und unverändertem Benzylcyanid lässt sich durch Rectification ein Gemenge von Benzyl-

cyanid und seinen Homologen erhalten. Zur Trennung behandelt man das Gemisch mit Natriumäthylat und Benzaldehyd. Hierdurch wird das vorhandene Benzylcyanid in das bei 360° siedende Phenylzimmtsäurenitril, $C_6H_5CH = C(C_6H_5)CN$ übergeführt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und rectificirt. Man wäscht das beim Siedepunkt des Methylbenzylcyanids Uebergehende mit Natriumbisulfit zur Entfernung des Bittermandelöls und wiederholt die Condensation mit Benzaldehyd und die beschriebene weitere Reinigung event. noch ein zweites Mal. Da das Methylbenzylcyanid durch Verseifung leicht in Hydratropasäure übergeführt werden kann, so empfiehlt sich die gegebene Methode zur Darstellung dieser Säure.

Siedep. 230—232°. Liefert beim Behandeln mit Natron und Benzylchlorid Benzylhydratropasäurenitril, $C_6H_5C(CH_3)(CH_2C_6H_5)CN$ (398).

α-Phenyl-α-Amidopropionitril (Nitril der α-Amidohydratropasäure, $C_6H_5C(CH_3)(NH_2)CN$. Aus Acetophenoncyanhydrin (s. Bd. V, pag. 530) und alkoholischem Ammoniak.

α-Phenyl-α-Anilidopropionitril, $C_6H_5C(CH_3)(NHC_6H_5)(CN)$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Acetophenoncyanhydrin. — Schmp. 152° (338).

o-Tolylacetonitril (o-Xylylcyanid, $CH_3C_6H_4CH_2CN$. Aus o-Xylylbromid, $CH_3C_6H_4CH_2Br$ und alkoholischem Cyankalium dargestellt. — Siedepunkt 244°; spec. Gew. 1·0156 bei 22° (339). Liefert bei der successiven Behandlung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid Benzyl-o-Tolylacetonitril, $CH_3C_6H_4CH(CH_2C_6H_5)CN$ (396).

m-Tolylacetonitril (m-Xylylcyanid), $CH_3C_6H_4CH_2CN$. Wie die vorhergehende Verbindung aus m-Xylylbromid dargestellt. — Siedep. 240—241°; spec. Gew. 1·0022 bei 22° (339). Liefert bei der aufeinander folgenden Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid Benzyl-m-Tolylacetonitril, $CH_3C_6H_4CH(C_7H_7)CN$ (396).

m-Tolylanilidoacetonitril, $CH_3C_6H_4CH(NHC_6H_5)CN$. Aus m-Toluylaldehydcyanhydrin, $CH_3C_6H_4CH(OH)CN$, und Anilin erhalten. — Schmelzpunkt 95° (340).

p-Tolylacetonitril (p-Xylylcyanid), $CH_3C_6H_4CH_2CN$. Aus p-Xylybromid, $CH_3C_6H_4CH_2Br$, und alkoholischem Cyankalium dargestellt. — Siedepunkt 242—243°; Schmp. 18°; spec. Gew. 0·9922 bei 22° (339). Liefert bei der successiven Behandlung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid Benzyl-p-Tolylacetonitril, $CH_3C_6H_4CH(CH_2C_6H_5)CN$ (396).

Cyanorthoxylol, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}N)$. Man erhitzt Tri-o-Xylenylphosphat mit Cyankalium. — Siedep. 230—232° (341).

Cyanmetaxylol, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{C}N)$, entsteht beim Erhitzen von Formyl-m-Xylid, $(CH_3)_2C_6H_3NHCOH$, mit Zinkstaub (247), beim Erhitzen von Tri-m-Xylenylphosphat mit Cyankalium (341), bei der Zersetzung des betr. Xyloldiazochlorids mit Cyankupfer-Cyankalium (342, 393). — Siedep. 223—224°. Bildet grosse, trikline Krystalle vom Schmp. 23—25°. Spec. Gew. 0·9871 bei 19°. Liefert bei der Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol m-Xylobenzylamin, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2$ (394).

α-Phenylbutyronitril (Aethylbenzylcyanid), $C_6H_5CH(C_2H_5)CN$. Durch Behandeln von Bencylcyanid mit Natron und Jodäthyl erhalten. — Siedepunkt 243—245° (400). (S. α-Phenylpropionitril).

p-Propylbenzonitril, $CH_3CH_2CH_2C_6H_4CN$, entsteht beim Erhitzen von

p-Propylphenylsenföl, $C_3H_7C_6H_4NCS$, mit Kupferpulver auf 220°. — Siedep. 227° (343).

α-Phenylvaleronitril (Propylbenzylcyanid), $C_6H_5CH(C_3H_7)CN$. Aus Benzylcyanid, mit Hilfe von Aetznatron und Propyljodid dargestellt (s. α-Phenylpropionitril). Wendet man Propylbromid an, so entsteht der Körper nicht. — Siedep. 260—261°. Liefert bei der Einwirkung von Aetznatron und Benzylchlorid Benzylpropylbenzylcyanid, $C_6H_5C(C_3H_7)(C_7H_7)CN$ (403).

p-Isobutylbenzonitril, $(CH_3)_2CHCH_2C_6H_4CN$, entsteht beim Erhitzen von Phenisobutylsenföl, $C_4H_9C_6H_4NCS$, mit Kupferpulver auf 200° (348) oder von Isobutylformanilid, $C_4H_9C_6H_4NHCOH$ mit Zinkstaub (247), sowie von Triphenisobutylphosphat, $PO[OC_6H_4CH_2CH(CH_3)_2]_3$ mit Cyankalium (341). — Siedep. 248—249°.

o-Methyl-p-Propylbenzonitril, $C_6H_3(\overset{1}{C}N)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{5}{C_3}H_7)$. Durch Erhitzen von Phosphorsäuretricarvacylester, $PO[OC_6H_3(CH_3)(C_3H_7)]_3$ mit Cyankalium dargestellt. — Siedep. 244—246° (341).

Tetramethylbenzonitril, $C_6H(CH_3)_4CN$. Durch Erhitzen des entsprechenden Isonitrils (aus einem bei der Fabrikation des Cumidins als Nebenprodukt entstehenden Tetramethylanilin gewonnen, s. unten) erhalten. — Schmelzpunkt 68—69° (344).

p-Isoamylbenzonitril, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C_6H_4CN$. Durch Erhitzen von Triphenisoamylphosphat, $PO[OC_6H_4C_5H_{11}]_3$, mit Cyankalium dargestellt. — Siedep. 260—263° (341).

Isobutylmethylbenzonitril, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)[CH_2\overset{3}{C}H(CH_3)_2]\overset{2}{C}N$, bildet sich beim Erhitzen von Isobutyl-o-Formotoluid mit Zinkstaub und von o-Toluisobutylsenföl mit Kupferpulver. Krystallisirt aus Petroläther in langen, farblosen Nadeln, welche an der Luft braun werden. Schmp. 59—60°; Siedep. 248—249° (345).

Isobutylmethylbenzonitril, $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)[CH_2\overset{3}{C}H(CH_3)_2]\overset{2}{C}N$. Aus dem entsprechenden Isobutyl-o-Formotoluid durch Erhitzen mit Zinkstaub, sowie aus dem entsprechenden Toluisobutylsenföl durch Behandeln mit Kupfer bei 180° dargestellt. — Siedep. 242—244°. Erstarrt in einer Kältemischung (345).

Pentamethylbenzonitril, $C_6(CH_3)_5CN$, entsteht beim Erhitzen des entsprechenden Isonitrils (s. unten). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 168°. Siedep. 290—292° (346).

Amylbenzylcyanid, $C_6H_5CH(C_5H_{11})CN$. Aus Benzylcyanid mit Hilfe von Aetznatron und Amyljodid dargestellt (s. α-Phenylpropionitril). — Siedepunkt 276°. Liefert mit Aetznatron und Benzylchlorid Amylbenzylbenzylcyanid, $C_6H_5C(C_5H_{11})(C_7H_7)CN$ (403).

Normalsecundärhexylbenzylcyanid, $C_6H_5CH(C_6H_{13})CN$. Wie die vorhergehende Verbindung dargestellt. — Siedep. 287° (403).

Heptylbenzylcyanid, $C_6H_5CH(C_7H_{15})CN$. Wie die vorhergehenden Verbindungen gewonnen. — Siedep. 327° (403).

p-Octylbenzonitril, $C_8H_{17}C_6H_4CN$. Siedep. ca. 312° (347).

Octylbenzylcyanid, $C_6H_5CH(C_8H_{17})CN$. Wie das Amylbenzylcyanid (s. oben) dargestellt. — Siedep. 328° (403).

Phenyl-α-Anilidoisocrotonitril, $C_6H_5CH = CHCH(NHC_6H_5)CN$. Schmp. 130° (349).

Salicylonitril (o-Cyanphenol), $C_6H_4(OH)CN$, kann aus dem unten be-

schriebenen Acetsalicylonitril, sowie durch trockne Destillation von Salicylthiamid, $C_6H_4(OH)CSNH_2$ gewonnen werden (382). Auch entsteht es, wenn o-Amidophenol in das Diazochlorid übergeführt und dieses mit Cyankupfer-Cyankalium behandelt wird (383). Es schmilzt bei 98° und siedet unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird es rothviolett gefärbt. Es verhält sich wie ein Phenol und kann leicht in Salicylsäure übergeführt werden (382). — Ein davon verschiedener, bei 195° schmelzender Körper von der gleichen procentischen Zusammensetzung entsteht bei der Behandlung von Salicylamid mit Phosphorsäureanhydrid (350).

Polysalicylonitril$(C_7H_5ON)_x$[Trioxykyaphenin,$[C_7H_4(OH)]_3(CN)_3$(?)] Beim Erhitzen von Salicylamid auf 270° entsteht ein vom Salicylonitril verschiedener, gelber, krystallinischer Körper vom Schmp. 280—285° (351, 350). Er ist sehr beständig, zersetzt sich bei 350° noch nicht und löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert er Ammoniak und Salicylsäure, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid o-Chlorbenzonitril (352).

Acetsalicylonitril, $C_6H_4{}^{O\cdot C_2H_3O}_{CN}$, entsteht beim Behandeln von Salicylaldoxim, $C_6H_4(OH)CH = N(OH)$, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid. — Siedep. 252—254° (353).

Benzoylsalicylonitril, $C_6H_4{}^{OC_7H_5O}_{CN}$, entsteht beim Erhitzen von Benzoylsalicylamid auf 270° (254), sowie beim Behandeln des polymeren Salicylonitrils mit Benzoylchlorid (352). — Blättchen vom Schmp. 148—149° (352).

o-Methoxybenzonitril, $C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)(C\overset{2}{N})$. Aus dem o-Anisidin, $C_6H_4(OCH_3)NH_2$, durch Diazotirung und Behandeln des Diazochlorids mit Cyankupfer-Cyankalium dargestellt. — Siedep. 265—266°. Liefert keinen Hydroxylaminabkömmling (366).

Methoxynitrobenzonitril, $C_6H_3(C\overset{1}{N})(OC\overset{2}{H}_3)(N\overset{6}{O}_2)$, entsteht bei der Einwirkung von Cyankalium auf m-Dinitrobenzol in Gegenwart von Holzgeist. — Schmp. 171° (354).

Aethoxynitrobenzonitril, $C_6H_3(C\overset{1}{N})(OC_2\overset{2}{H}_5)(N\overset{6}{O}_2)$, entsteht wie die vorhergehende Verbindung bei Anwendung von Aethylalkohol. Schmp. 137° (354).

m-Oxybenzonitril, $C_6H_4(OH)CN$, erhält man, wenn man schwefelsaures m-Diazobenzonitril mit Wasser kocht (355), sowie, wenn man Oxybenzoësäure im Ammoniakstrom erhitzt (356). Es entsteht ferner, wenn m-Amidophenol in das Diazochlorid übergeführt und dieses mit Cyankupfer-Cyankalium behandelt wird (366). — Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen, aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 82°. Wird beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in ein Mononitroderivat übergeführt (356).

p-Oxybenzonitril (p-Cyanphenol), $C_6H_4(OH)CN$, entsteht, wenn p-Oxybenzamid für sich oder besser mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird (257), sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Paraoxybenzid, $C_7H_4O_2$, bei 250° (358). Man kann es auch aus dem p-Amidophenol durch Diazotirung und Behandeln des Diazochlorids im Cyankupfer-Cyankalium darstellen (366). — Rhombische Blättchen oder Tafeln vom Schmp. 113°.

p-Oxybenzonitril-Natrium, $C_6H_4(CN)ONa$. Krystallisirt aus Wasser mit Krystall-

wasser (wahrscheinlich mit 3 Mol.) und ist in Wasser ziemlich leicht, auch in Alkohol, dagegen nicht in Aether löslich (357).

Acet-p-oxylbenzonitril, $C_2H_3O \cdot OC_6H_4CN$, entsteht, wenn man p-Oxybenzaldoxim, $C_9H_4(OH)CH = NOH$, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. — Schmp. 57°. Siedep. 265—266° (353).

m-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(OH)CH_2CN$. m-Amidobenzylcyanid wird in verdünnter salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit gekocht. Rhombische Tafeln vom Schmp. 52—53°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (304).

p-Oxybenzylcyanid, $C\ H_4(OH)CH_2CN$. Wie die vorhergehende Verbindung aus p-Amidobenzylcyanid gewonnen (304). Entsteht auch durch Entschwefeln des Sinalbinsenföls (364). Grosse monokline Tafeln vom Schmp. 69 bis 70°. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett (304).

p-Methyoxybenzylcyanid, $CH_3OC_6H_4CH_2CN$, bildet sich beim Erwärmen von Anischlorid mit alkoholischem Cyankalium (259) und beim Behandeln des vorhergehenden Körpers mit Kalihydrat und Jodmethyl. — Flüssig (304).

p-Methoxyphenyl-α-Amidoacetonitril, $CH_3OC_6H_4CH(NH_2)CN$. Man erhitzt Anisaldehydcyanhydrin (Bd. I, pag. 665) mit der äquivalenten Menge alkoholischen Ammoniaks 8 Stunden auf 60—80°. — Gelbes Oel (337).

Dimethoxybenzonitril, $C_6H_3(\overset{1}{C}N)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{6}{C}H_3)$, entsteht durch Kochen des oben beschriebenen Methoxy-Nitrobenzonitrils (1, 2, 6) mit methylalkoholischem Kali neben Kaliumnitrit (354). Dasselbe bildet bei 118° schmelzende Nadeln oder Tafeln. Es siedet gegen 310° und liefert beim Schmelzen mit Kali Dioxybenzoësäure (1, 2, 6) und wird durch starke Salpetersäure in ein Nitroderivat, $C_9H_8N_2O_4$, vom Schmp. 111° übergeführt.

Erhitzt man das genannte Methoxynitrobenzonitril mit äthylalkoholischem Kali oder das oben beschriebene Aethoxynitrobenzonitril (1, 2, 6) mit methylalkoholischem Kali, so geben beide anscheinend dasselbe

Methoxyäthoxybenzonitril, $C_6H_3(\overset{1}{C}N)(O\overset{2}{C}H_3)(O\overset{6}{C_2}H_5)$, welches in Nadeln oder Tafeln krystallisirt, bei 66° schmilzt und unter 170 Millim. Druck bei 250—255° siedet (354).

Diäthoxybenzonitril, $C_6H_3\overset{1}{C}N(O\overset{2}{C_2}H_5)(O\overset{6}{C_2}H_5)$, entsteht aus dem erwähnten Aethoxynitrobenzonitril beim Erhitzen mit äthylalkoholischem Kali. Es bildet lange Nadeln vom Schmp. 122° (354).

Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril), $C_6H_5CH(OH)CN$, wurde zuerst durch Eindampfen von rohem, blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° isolirt (360) und entsteht, wenn man die Verbindung von Benzaldehyd mit saurem schwefligsaurem Natrium mit alkoholischem Kaliumcyanid kocht (361). Es kann durch Digestion von Benzaldehyd mit 20proc. Blausäure oder besser durch Behandlung mit nascirender Blausäure dargestellt werden.

Man feuchtet etwas mehr als 1 Mol. reines Cyankalium mit wenig Wasser an, überschichtet es mit 1 Mol. Benzaldehyd und lässt tropfenweise unter häufigem Umschütteln und unter Abkühlen 1½ Mol. Chlorwasserstoff in Form rauchender Salzsäure zufliessen. Die Ausbeute ist quantitativ (362).

Das Mandelsäurenitril ist ein bei 10° erstarrendes, gelbes Oel, das sich bei starkem Erhitzen zersetzt. Einige Stunden mit rauchender Salzsäure in Berührung, wird es in Mandelsäureamid übergeführt (363), bei zweistündigem Er-

hitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130—140° quantitativ in Phenylchloressigsäure, $C_6H_5CHClCOOH$ (362). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat entsteht Cyannatrium und Benzaldehyd (392). Erwärmt man es mit Harnstoff auf 100°, so entsteht Phenylacetonitrilharnstoff, $C_6H_5CH\langle{}^{CN}_{NHCONH_2}$ (378).

Phenylacetaldehydcyanhydrin (β-Phenyl-α-Milchsäurenitril, Phenyl-α-hydroxypropionitril, Phenyläthylidencyanhydrin, $C_6H_5CH_2CH(OH)CN$. Man behandelt Phenyläthylaldehyd mit wasserfreier Blausäure. — Krystallisirt aus Benzol in kleinen Nadeln vom Schmp. 57—58° (336).

Benzoylcarbinolcyanhydrin (Nitril der Atroglycerinsäure), $C_6H_5C(OH)(CN)CH_2OH$, entsteht bei der Einwirkung wasserfreier oder besser nascenter Blausäure auf Benzoylcarbinol, $C_6H_5COCH_2OH$. — Krystallisirt aus Aether in langen, dicken Nadeln, die bei 40° erweichen und unter beständiger Abgabe von Blausäure bei 55—57° schmelzen. Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Atroglycerinsäure (365).

ω-Cyanacetophenon, $C_6H_5COCH_2CN$ (s. Bd. V, pag. 534).

p-Cyanacetophenon, $CH_3COC_6H_4CN$, p-Amidoacetophenon, $CH_3COC_6H_4NH_2$, wird mit Hilfe von Natriumnitrit in das Diazochlorid übergeführt und dieses mit Kupfercyanür-Cyankalium behandelt. — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 60—61°. Bei zweitägigem Kochen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit Hydroxylamin in starkem Ueberschusse liefert es das Oxim, $CH_3C(NOH)C_6H_4CN$, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 160° erhalten wird. Durch alkoholisches Kali wird das Nitril in die entsprechende Säure übergeführt (366).

o-Methyl-ω-Cyanacetophenon, $CH_3C_6H_4COCH_2CN$. Schmp. 70·4° (391, 406).

Nitrile zweibasischer Säuren.

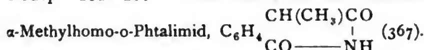
o-Cyanbenzylcyanid (Homophtalonitril), $C_6H_4(CN)CH_2CN$, entsteht beim Behandeln von o-Cyanbenzylchlorid (s. oben) mit alkoholischem Cyankalium. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 81° (329) und wird durch Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure bei 80° in Homo-o-phtalimid, $C_6H_4{}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot NH}$, übergeführt (367). Das o-Cyanbenzylcyanid verhält sich gegen Natriumäthylat und Halogenalkylen wie das Benzylcyanid (s. pag. 181). Behandelt man es mit Natriumäthylat und Jodmethyl oder Jodäthyl, so erhält man methylirtes, resp. äthylirtes o-Cyanbenzylcyanid (GABRIEL, Ber. 20, pag. 2501), wendet man Benzylchlorid an, so entsteht α-Benzylhomo-o-phtalonitril, $C_6H_4(CN)CH(CH_2C_6H_5)CN$ (397).

Methylphtalonitril (Dicyantoluol), $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}N)(\overset{4}{C}N)$. Aus dem p-Cyan-m-Amidotoluol (s. oben) durch Behandeln des Diazotirungsproduktes mit Cyankupfer-Cyankalium dargestellt. — Bei 117° schmelzende Nadeln. Liefert beim Behandeln mit absolutem Alkohol und gasförmiger Salzsäure m-Cyan-p-tolenylimidoäther, $C_7H_6(CN)C\langle{}^{NH}_{OC_2H_5}\cdot HCl$ (386).

Dicyantoluol, $CH_3C_6H_3(CN)_2$ (372).

Behandelt man das o-Cyanbenzylcyanid, $C_6H_4(CN)CH_2CN$ (s. oben) mit alkoholischem Kali und Jodmethyl, so erhält man

o-Cyan-α-Methylbenzylcyanid (α-Methylhomo-o-Phtalonitril), $C_6H_4(CN)CH(CH_3)CN$. Dasselbe bildet trikline Prismen, die bei 36—37° schmelzen. Siedep 284—286°. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure liefert es



α-Methylhomo-o-Phtalimid, $C_6H_4\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\ CO——NH\end{matrix}$ (367).

o-Phenylendiacetonitril (o-Xylylencyanid), $C_6H_4(CH_2CN)_2$, entsteht leicht, wenn o-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, ohne äussere Wärmezufuhr mit Cyankalium in weingeistiger Lösung behandelt wird. — Krystallisirt aus Aether in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 59—60° und liefert beim Verseifen mit Alkalien oder Säuren die o-Phenylendiessigsäure (368).

m-Phenylendiacetonitril (m-Xylilencyanid), $C_6H_5(CH_2CN)_2$, entsteht beim Erwärmen von m-Xylilenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, mit Cyankalium in wässrig-alkoholischer Lösung. — Schmp. 28—29°. Siedep. 305—310° unter 300 Millim. Druck. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali m-Phenylendiessigsäure (369).

p-Phenylendiacetonitril (p-Xylylencyanid), $C_6H_4(CH_2CN)_2$, entsteht beim Kochen von Paraxylylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (370) oder von Paraxylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (369, 371) mit Cyankalium in weingeistiger Lösung. Dabei erhält man als Nebenprodukt einen amorphen Körper von der Formel $(C_{14}H_{11}N_2)_2$ (395). — p-Phenylendiacetonitril krystallisirt aus heissem Wasser in feinen verfilzten Nadeln, aus Aether in grossen dreiseitigen Prismen. Schmp. 98°. Liefert beim Erhitzen mit Säuren oder Basen p-Phenylendiessigsäure, mit Schwefelwasserstoff p-Xylylensäuresulfamid, $C_6H_4(CH_2CSNH_2)_2$, und beim Behandeln mit Salzsäure und absolutem Alkohol den betreffenden Imidoäther (386). Behandelt man den Körper mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und Benzylchlorid, so erhält man Dibenzyl-p-Phenylendiacetonitril, $C_6H_4[CH(CH_2C_6H_5)CN]_2$ (395).

o-Cyan-α-Aethylbenzylcyanid (α-Aethylhomo-o-Phtalonitril) $C_6H_4(CN)CH(C_2H_5)CN$, bildet sich beim Behandeln von o-Cyanbenzylcyanid (s. oben) mit Natriumäthylat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Es bildet kurze Prismen vom Schmp. 39—40° und siedet bei 293—295°. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure liefert es α-Aethylhomo-o-phtalimid,

$C_6H_4\begin{matrix}CH(C_2H_5)CO\\ CO——NH\end{matrix}$ (367).

Benzolazocyanessigsäuremethylester, $C_6H_5N{=}NCH(CN)COOCH_3$. Man lässt Diazobenzolchlorid auf Natriumcyanessigsäuremethylester einwirken. — Der Körper bildet, wie die nachfolgenden Ester, welche auf analoge Weise bereitet werden, hellgelbe Nadeln und ist in Alkalien löslich. Schmp. 86·5° (389).

Benzolazocyanessigsäureäthylester, $C_6H_5N_2CH(CN)COOC_2H_5$. Schmp. 124·9° (389).

o-Toluolazocyanessigsäuremethylester, $CH_3C_6H_4N_2CH(CN)COOCH_3$. Schmp. 167·2° (389.)

o-Toluolazocyanessigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4N_2CH(CN)COOC_2H_5$. Schmp. 133·5° (389).

p-Toluolazocyanessigsäuremethylester, $CH_3C_6H_4N_2CH(CN)COOCH_3$. Schmp. 125·8° (389).

p-Toluolazocyanessigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4N_2CH(CN)COOC_2H_5$. Schmp. 74·4° (389).

Die drei isomeren Cyanbenzoësäuren entstehen aus den betr. Diazochloriden beim Erwärmen mit Kupfercyanür-Cyankalium.

Man verwendet für die Herstellung der Diazobenzoësäurechloride 10 Grm. salzsaure Amidobenzoësäure, 7·2 Grm. concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1·17), 120 Grm. Wasser, 5 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Wasser. Bei der Diazotirung findet keine Abscheidung statt. Für die Kupferlösung verwendet man: 12 Grm. schwefelsaures Kupfer, 20 Grm. Cyankalium, 100 Grm. Wasser. Die Lösung der Diazochloride wird in die heisse Cyankupferlösung gegossen und damit erwärmt. Wenn die Stickstoffentwicklung zu Ende ist, versetzt man mit Salzsäure, filtrirt den Niederschlag ab und zieht durch siedenden Alkohol das Nitril aus (374).

o-Cyanbenzoësäure, $C_6H_4(CN)COOH$, erhält man nach dem oben angegebenen Verfahren als Oel, das bei längerer Berührung mit Wasser in das isomere Phtalimid, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{C=NH}{CO{>}O}$, übergeht (374).

o-Cyanbenzoësäureäthylester, $C_6H_4(CN)COOC_2H_5$, entsteht wie die Säure, wenn man statt der freien o-Amidobenzoësäure deren Aethylester der Reaction unterwirft. — Bei 70° schmelzende Nadeln. Geht beim Behandeln mit Hydroxylamin in Phtalimidoxim, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C=NOH}{\diagdown CO{>}NH}$, über (375).

m-Cyanbenzoësäure, $C_6H_4(CN)COOH$. Darstellung s. oben. Krystallisirt aus heissem Wasser in baumartigen Aggregaten mikroskopischer Nadeln. Schmelzpunkt 217°. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Isophtalsäure (374).

Beim Behandeln mit Hydroxylamin erhält man Benzenylamidoximcarbonsäure, $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NOH}{\diagdown NH_2}\right)COOH$ (375, 376), bei der Destillation des Kalksalzes neben Benzonitril Metadicyanbenzol (381).

Löst man die Säure in wenig concentrirtem Ammoniak und sättigt mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das Thiimid, $S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup (C=NH)C_6H_4COOH}{\diagdown (C=NH)C_6H_4COOH}$; trägt man dieselbe, in Benzol gelöst, in rauchende Schwefelsäure ein, so bildet sich das Imid $O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(=NH)C_6H_4COOH}{\diagdown C(=NH)C_6H_4COOH}$. Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht Benzonitril (376).

m-Cyanbenzoësäure-Methylester, $C_6H_4(CN)COOCH_3$. Aus dem Silbersalze und Jodmethyl dargestellt. — Schmp. 65° (376).

m-Cyanbenzoësäure-Aethylester, $C_6H_4(CN)COOC_2H_5$, kann auf dieselbe Weise und wie der Aethylester der o-Säure dargestellt werden (375, 376). Schmp. 56°. Liefert mit Hydroxylamin Benzenylamidoxim-m-Carbonsäureäthylester.

Amid, $C_6H_4(CN)CONH_2$. Aus den Estern durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. — Schmp. 300° (376).

m-Cyanbenzoësaures Silber, $C_6H_4(CN)COOAg$. Unlöslicher Niederschlag (376).

Baryumsalz, $[C_6H_4(CN)COO]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich.

Calciumsalz, $[C_6H_4(CN)COO]_2Ca + 3H_2O$. In heissem Wasser leicht löslich, in kaltem schwerer (376).

Zinksalz, $[C_6H_4(CN)COO]_2Zn$. Farbloser Niederschlag (376).

p-Cyanbenzoësäure, $C_6H_4(CN)COOH$. Darstellung s. oben. Nicht in reinem Zustand erhalten. Wird durch Wasser in Terephtalamidsäure, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CONH_2}{COOH}$, übergeführt (374). Liefert bei der Einwirkung von Hydroxyl-

amin Benzenylamidoxim-p-carbonsäure, $C_6H_4C\left(\begin{matrix}NOH \\ NH_2\end{matrix}\right)COOH$ (375.) Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes entsteht neben Benzonitril p-Dicyanbenzophenon, $(CN)C_6H_4COC_6H_4CN$ (Schmp. 204·5°) (381).

p-Cyanbenzoësäureäthylester, $C_6H_4(CN)COOC_2H_5$. Wie die Ester der vorhergehenden Säuren erhalten. — Schmp. 54°. Liefert mit Hydroxylamin Benzenylamidoxim-p-carbonsäureäthylester (375).

Benzylcyanidorthocarbonsäure, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2CN \\ COOH\end{matrix}$.

Phtalid wird in Portionen von 10—20 Grm. mit etwa der gleichen Menge trockenen 98proc. Cyankaliums fein gemischt und im Oelbad auf 180—185° erhitzt. Bei 175° ungefähr beginnt die anfangs breiige Masse sich dunkel zu färben und nach 3—4 Stunden kann man ein rasch fortschreitendes Erstarren der flüssigen Schicht bemerken. In diesem Augenblick lässt man erkalten. Man versetzt die Lösung in Wasser mit verdünnter Säure bis zur bleibenden Trübung. Es scheidet sich hierdurch der grösste Theil einer Verunreinigung aus. Man filtrirt, schüttelt event. noch mit Thierkohle und säuert die filtrirte Lösung an. Es fällt ein körnig-krystallinischer Niederschlag (90—95 § vom angewandten Phtalid). Den in der Mutterlauge bleibenden Rest zieht man mit Aether aus. — Erhitzt man zu lange oder höher als angegeben, so entsteht neben benzylcyanidcarbonsaurem Kalium das schwer lösliche Kaliumsalz einer Säure $C_{18}H_{12}N_2O_3$, resp. $C_{18}H_{14}N_2O_3$. Man reinigt die Benzylcyanidorthocarbonsäure am besten durch Umkrystallisiren aus schwach erwärmtem Eisessig; erwärmt man zu hoch, so tritt Zersetzung ein.

Die Benzylcyanidorthocarbonsäure entsteht nach der Gleichung:



$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + KCN = C_6H_4\begin{matrix}CH_2CN \\ COOK\end{matrix}.$$

Sie bildet ein weisses, undeutlich krystallisirtes Pulver, welches bei 116° unter Zersetzung schmilzt und von Ammoniak, Alkalien und kohlensauren Alkalien leicht aufgenommen wird. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, fast gar nicht in Wasser und kaltem Eisessig. Sie wird mit grosser Leichtigkeit durch Säuren und Alkalien in die Phenylessig-o-carbonsäure, $C_6H_4(COOH)CH_2COOH$, übergeführt.

Benzylcyanid-o-carbonsaures Calcium, $(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$, fällt in Form glänzender Blättchen beim Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium. Es verliert sein Krystallwasser vollständig bei 110°.

Das Baryumsalz ist leicht löslich, das Silbersalz amorph und unbeständig (378).

Benzoylcyanessigsäuremethylester, $C_6H_5COCH(CN)COOCH_3$, entsteht wie der nachfolgende Aethylester bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanessigsäuremethylester. — Schmp. 74°. — Natriumsalz, $C_{11}H_8NaNO_3$. — Baryumsalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba + H_2O$ (390).

Benzoylcyanessigsäureäthylester, $C_6H_5COC(CN)HCOOC_2H_5$, entsteht, wenn Natriumbenzoylessigester mit Chlorcyan in Reaction gebracht wird, sowie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanessigester, $C(CN)NaCOOC_2H_5$. — Durchsichtige Prismen vom Schmp. 40·5—41°. Wird durch Eisenchlorid geröthet. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Er ist löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien und bildet krystallisirte Salze mit Baryum — $(C_{12}H_{10}NO_3)_2Ba$ — und Calcium — $(C_{12}H_{10}NO_3)_2Ca$. Wird durch alkoholische Salzsäure unter Bildung von Benzoë- und Essigester, durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Cyanacetophenon (Bd. V, pag. 534) zerlegt (377).

Phenylacetylcyanessigester, $C_6H_5CH_2COCH(CN)COOC_2H_5$. Man behandelt Natriumcyanessigester mit dem Chlorid von Phenylessigsäure. — Gelb-

liches, nicht destillirbares Oel, welches sich mit Eisenoxydsalzen roth färbt. Der Körper bildet Salze (391).

Baryumsalz, $(C_{13}H_{12}NO_3)_2Ba$. Krystallwarzen (391).

Silbersalz, $C_{13}H_{12}NO_3Ag$. Weisser Niederschlag (391).

o-Toluylcyanessigester, $CH_3C_6H_4COCH(CN)COOC_2H_5$. Wie der vorhergehende Körper gewonnen. — Prismen oder Tafeln vom Schmp. 35·2°. Färbt sich mit Eisenoxydsalzen roth. Beim Erhitzen mit Wasser liefert er Methylcyanacetophenon, $CH_3C_6H_4COCH_2CN$ (391).

Calciumsalz, $(C_{13}H_{12}NO_3)_2Ca$. Nädelchen (391).

Cinnamylcyanessigester, $C_6H_5CH = CHCOCH(CN)COOC_2H_5$. Wie die vorhergehenden Körper mit Hilfe von Zimmtsäurechlorid gewonnen. — Gelbliche Nadeln vom Schmp. 104°. Giebt mit Ferrisalzen Rothfärbung und ist in Alkalien löslich. Bei seiner Darstellung tritt als alkaliunlösliches Nebenprodukt Dicinnamylcyanessigester, $(C_6H_5CH = CHCO)_2C(CN)COOC_2H_5$, auf. Derselbe krystallisirt in gelblichen, seideglänzenden Nadeln (391).

Nitrile dreibasischer Säuren.

Benzylcyanbernsteinsäureester, $C_6H_5CH_2C(CN)(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$, wird erhalten, wenn man Cyanbernsteinsäureester (20 Grm.) und Natriumäthylat (2·3 Grm. Natrium in 60 Grm. absolutem Alkohol gelöst) mit Benzylchlorid (11·4 Grm.) erwärmt. — Dickes Oel, welches unter 18—20 Millim. Druck bei 220—228° siedet (407)

Isonitrile.

Methylcarbylamin (Isoacetonitril Methylisocyanür), CH_3NC, bildet sich in kleiner Menge neben Acetonitril, wenn das letztere mit Hilfe von Cyankalium dargestellt wird (s. oben). Es entsteht ferner bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf Methylamin (409), beim Erhitzen des Additionsproduktes von Methylsenföl und Triäthylphosphin (410), sowie bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Knallsilber (414). Um es darzustellen, lässt man Methyljodid auf Cyansilber einwirken (411).

Man behandelt 1 Mol. Methyljodid, dem man ½ des Volums an Aether hinzugesetzt hat, mit 2 Mol. Silbercyanid, indem man in geschlossenen Gefässen auf 130—140° erhitzt. Die auf diese Weise entstehende Doppelverbindung $CH_3NC \cdot AgCN$ (412) versetzt man nach dem Trocknen mit der Hälfte ihres Gewichtes an Cyankalium und einer kleinen Menge Wasser und unterwirft das Ganze der Destillation auf dem Wasserbade. Das Cyankalium verdrängt aus der Doppelverbindung das Carbylamin, welches neben kleinen Mengen Wasser übergeht. Man reinigt es durch Waschen von etwas Methylamin, trocknet es und unterwirft es der Destillation (411).

Das Methylcarbylamin ist ein dünnflüssiger, bei 59·6° (413) siedender Körper von abscheulichem Geruch, welcher specifisch leichter als Wasser und in diesem etwas löslich ist ($\frac{1}{10}$ etwa bei 15°). Es ist in höchstem Grade giftig. Wasser zersetzt dasselbe bei 10—12 stündigem Erhitzen auf 180° unter Bildung von Methylamin und Ameisensäure. Kalilauge scheint die Aufnahme der Elemente des Wassers nicht zu beschleunigen. Concentrirte Kalilauge wirkt bei 100—120° nur schwierig ein; man muss, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, bis auf 180° und ebenso lange wie mit Wasser erhitzen. Mineralsäuren wirken sehr heftig auf das Methylcarbylamin ein, in verdünntem Zustand zersetzen sie dasselbe unter Bildung von Methylamin und Ameisensäure. Essigsäure wirkt nach der Gleichung:



$$CH_3NC + 2CH_3COOH = CH_3NHCHO + (CH_3CO)_2O.$$

Es bildet sich demnach Methylformamid und Essigsäureanhydrid. Methylcarbylamin ist leicht oxydirbar. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd unter 50° erhält man Isocyansäuremethylester ($CH_3NC + O = CH_3NCO$) neben einer Reihe anderer Produkte. Die Oxydation durch Silberoxyd geht in ähnlicher Weise vor sich; sie ist jedoch bedeutend heftiger (411).

Einwirkung von Jodalkylen auf Methylcarbylamin (415). Das Methylcarbylamin besitzt schwach basische Eigenschaften. Lässt man eine wasserfreie, ätherische Lösung von Chlorwasserstoffsäure auf eine solche von Methylcarbylamin einwirken, so erhält man die Verbindung $2CH_3NC + 3HCl$ als krystallinischen, an der Luft zerfliesslichen, mit Wasser und Alkohol sich zersetzenden Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit wässrigem Aetzkali wieder Methylcarbylamin neben Methylamin und Methylformamid liefert (411).

Aethylcarbylamin (Isopropionitril, Aethylisocyanür), C_2H_5NC (409, 410, 411, 413, 414), kann wie die vorhergehende Verbindung erhalten werden und zeigt auch ein analoges Verhalten. Siedep. 78·1°. — $2C_2H_5NC + 3HCl$. — Dibromäthylcarbylamin, $C_2H_5NCBr_2$ (416). —

Propylcarbylamin, $CH_3CH_2CH_2NC$. Aus Propylbromid und Cyansilber dargestellt. — Siedep. 95—100° (417).

Isopropylcarbylamin, $(CH_3)_2CHNC$. Das Cyansilberdoppelsalz bildet sich bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Cyansilber. Siedep. 87°. Vereinigt sich mit Säuren. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Isopropylformamid, C_3H_7NHCOH, resp. Isopropylamin und Ameisensäure, ist jedoch gegen Mineralsäuren beständiger als die Carbylamine von niedrigerem Molekulargewicht (418).

Isobutylcarbylamin, C_4H_9NC. Das Cyansilberdoppelsalz entsteht bei der Einwirkung von Isobutyljodid (aus Gährungsbutylalkohol) auf Cyansilber. — Siedep. 114—117°. Spec. Gew. 0·7873 bei 4°. Zersetzt sich mit Mineralsäuren unter Bildung von Isobutylamin und Ameisensäure, jedoch schwieriger als die niedrigeren Homologen (419).

Isoamylcarbylamin, $C_5H_{11}NC$, kann sowohl aus dem entsprechenden Amin als auch mit Hilfe von Cyansilber erhalten werden. — Siedep. 137°. Concentrirte Salzsäure zersetzt es mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Isoamylamin und Ameisensäure (409).

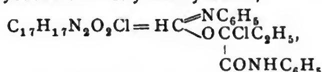
Allylcarbylamin, C_3H_5NC (420, 410, 421).

Phenylcarbylamin, C_6H_5NC, wird durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali erhalten (409) und entsteht beim Entschwefeln von Phenylsenföl mit Triäthylphosphin (410), beim Behandeln von Dichloracetanilid, $C_6H_5NHCOCHCl_2$, mit Alkalien (425, 429), sowie neben anderen Körpern aus Cyananilin, wenn man in dessen essigsaure Lösung salpetrige Säure leitet (422). — Es bildet eine grünliche, im auffallenden Licht tief blaue Flüssigkeit von unangenehmem, penetrantem Geruch. Es siedet nicht ganz unzersetzt gegen 167° (409). Bei längerem Erhitzen liefert es Benzonitril neben einem krystallinischen Körper (409, 423). Von Alkalien wird es nicht angegriffen. Dagegen liefert es beim Behandeln mit Säuren Formanilid, resp. Anilin und Ameisensäure (409). Beim Erhitzen mit Schwefel geht es in Phenylsenföl über (423), beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in Thioformanilid (424). Es liefert mit Metallcyaniden Doppelverbindungen, namentlich eine gut krystallisirende Verbindung mit Cyansilber (409).

Phenylcarbylamindichlorid (Isocyanphenylchlorid), $C_6H_5NCCl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Phenylsenföl in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff neben Chlorschwefel und bildet eine gelbliche, bei 211—212° siedende Flüssigkeit, von unangenehmem, stechendem Geruch neben geringen Mengen eines im aromatischen Kern gechlorten Körpers. Bei der Einwirkung von Eisessig auf das Phenylcarbylamindichlorid entsteht Salzsäure, Acetylchlorid, Acetanilid und Kohlendioxyd, beim Behandeln mit Silberoxyd isocyansaures Phenyl, mit Schwefelwasserstoff Phenylsenföl. Anilin wirkt bei gelindem Erwärmen auf den Körper unter Bildung eines Isomeren des Triphenylguanidin, $C_6H_5NC(NHC_6H_5)_2$, ein, mit Wasser entsteht bei 100° Diphenylharnstoff, mit Aethylalkohol und Methylalkohol erhält man Ester der Phenylcarbaminsäure, $C_6H_5NHCOOC_2H_5$ und $C_6H_5NHCOOCH_3$ (426).

p-Bromphenylcarbylamindichlorid, $C_6H_4BrNCCl_2$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf p-Bromphenylsenföl. — Siedep. 255—256° (427).

α-Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin,



entsteht aus α-Dichlorbutyranilid, $CH_3CH_2CCl_2CONHC_6H_5$, bei längerem Kochen mit kohlensaurem Natron. — Bei 101·5—104·5° schmelzende Nadeln. Liefert beim Kochen mit concentrirter wässriger Kalilauge Phenylcarbylamin (428).

Benzylcarbylamin, $C_6H_5CH_2NC$. Die Verbindung dieses Carbylamin mit Cyansilber entsteht, wenn Benzyljodid in Toluollösung mit Cyansilber am Rückflusskühler gekocht wird. Wenn man diese Verbindung mit Cyankaliumlösung behandelt, so erhält man ein der Hauptsache nach bei 220—221° siedendes Oel von dem unangenehmen Geruch der Isonitrile, welches mit wenig Benzylcyanid verunreinigtes Benzylcarbylamin darstellt und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° Benzylamin neben geringen Mengen Phenylessigsäure liefert. Das Benzylcarbylamin besitzt nicht wie das Benzylcyanid die Fähigkeit, Wasserstoffe gegen Metalle auszutauschen (432).

o-Tolylcarbylamin bildet sich bei der Einwirkung von Alkalien auf Dichloracet-o-toluid, $CHCl_2CONHC_6H_4CH_3$ (429), und auf α-Dichlorbutyranilid (428).

o-Tolylcarbylamindichlorid, $CH_3C_6H_4NCCl_2$. Man lässt Chlor auf o-Tolylsenföl in Chloroformlösung einwirken. — Siedep. 218° (430).

α-Chloroxybutyro-toluid-o-Tolylcarbylamin, $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$, entsteht wie das oben besprochene α-Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin und verhält sich wie dieses. — Schmp. 105—107° (428).

m-Tolylcarbylamin bildet sich bei der Einwirkung von Alkalien auf Dichloracet-m-toluid, $CHCl_2CONHC_6H_4CH_3$ (429).

p-Tolylcarbylamin entsteht wie der vorhergehende Körper (431).

Tetramethylphenylcarbylamin, $C_6H(CH_3)_4NC$. Ein Körper dieser Zusammensetzung entsteht, wenn ein als Nebenprodukt bei der Bereitung von festem Cumidin durch Einwirkung von Methylalkohol auf die salzsauren Xylidine erhaltenes, bei 252—253° siedendes Tetramethylanilin mit Chloroform und alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Schmp. 51°. Besitzt den unangenehmen Geruch der Isonitrile. Geht beim Erhitzen auf 240° unter heftiger Reaction in das Nitril (s. oben) über (433).

Pentamethylphenylcarbylamin, $C_6(CH_3)_5NC$. Man erwärmt Pentamethylanilin mit alkoholischem Natronhydrat und Chloroform am Rückflusskühler. — Schmp. 127—128°. Besitzt den widerlichen Geruch der Isonitrile. Wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht es unter lebhafter Wärmeentwicklung in das isomere Nitril über (434). RÜGHEIMER.

Nitroso- und Isonitroso-Verbindungen. *) (Oxime). Wirkt salpetrige Säure auf eine basische Imidoverbindung, z. B. eine secundäre Aminbase ein, so entsteht eine Nitrosoverbindung, d. h. eine Verbindung, in der der Imidwasserstoff durch das einwerthige Radikal der salpetrigen Säure NO ersetzt ist (1).

Zur Bildung eines solchen Nitrosamins ist jedoch der basische Charakter des Imids erforderlich, Körper wie Succinimid und Benzanilid, die mehr saure Eigenschaften besitzen, geben keine Nitrosoderivate (2). Je stärker basisch das Imid ist, desto beständiger ist die daraus entstehende Nitrosoverbindung. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine über (2; cf. Art. Hydrazine).

Auf Kohlenstoffverbindungen, welche die CH_2-Gruppe mit einer stark electronegativen Gruppe wie CO, NO_2 verbunden enthalten, oder in welchen eine CH-gruppe mit einer leicht abspaltbaren Gruppe, z. B. COOH, verbunden (3) ist, wirkt die salpetrige Säure ebenfalls ein unter Bildung von Isonitrosoverbindungen, die wahrscheinlich keine NO-Gruppe, sondern die zweiwerthige Oximidogruppe =NOH enthalten. Solche Isonitrosoverbindungen werden auch durch Einwirkung von Hydroxylamin gebildet.

Zu diesen Isonitrokörpern rechnet man (3) die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf reinen oder monosubstituirten Acetessigester, auf Malonsäureester entstehenden Nitrosoderivate, sowie die daraus zu erhaltenden Nitrosoketone, Nitrosofettsäuren; ferner die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe oder von Hydroxylamin auf die Dibromsubstitutionsproducte derselben entstehenden Nitrolsäuren; sowie die durch Behandeln von Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren und Chinonen mit Hydroxylamin entstehenden Aldoxime (s. u.), Ketoxime, Ketoximsäuren (s. Art. Ketone) (13) und Chinonoxime (s. u.).

Salpetrige Säure wirkt auch auf Phenole ein unter Bildung von Nitrosophenolen (s. u.). Ob diese eine NO-Gruppe im Kern enthalten und wahre Nitrosokörper sind, oder ob sie als Isonitrosoverbindungen und zwar als Chinonoxime aufgefasst werden müssen, steht noch dahin. Für die erstere Ansicht spricht die leichte Oxydirbarkeit zu Nitrophenolen und die glatte Reduction zu Amidophenolen, für die letztere ausser anderen Gründen (s. u.) die Bildung aus Chinonen und Hydroxylamin und die leichte Abspaltbarkeit von Hydroxylamin.

*) 1) WERTHEIM, Ann. Chem. 127, pag. 75; GEUTHER, Ann. Chem. 128, pag. 151; HEINTZ, Ann. Chem. 138, pag. 300. 2) E. FISCHER, Ann. Chem. 190, pag. 146. 3) V. MEYER u. CERESOLE, Ber. 15, pag. 3067; derselbe u. A. MÜLLER, Ber. 16, pag. 610. 4) CERESOLE u. KÖCKERT, Ber. 17, pag. 819. 5) cf. ERLENMEYER, Ber. 16, pag. 1457. 6) LIEBERMANN, Ber. 7, pag. 248; A. BAEYER, Ber. 7, pag. 966. 7) V. MEYER u. P. JANNY, Ber. 15, pag. 1529. 8) R. HENRIQUES, Ber. 17, pag. 2668. 9) Mon. scientif. [3] 14, pag. 43; D. R. P. v. 17, Aug. 1883. 10) J. B. 1875, pag. 390. 11) J. STENHOUSE u. CH. GROVES, Chem. Soc. J. 1877, 1., pag. 544; Ann. Chem. 188, pag. 353; Ber. 10, pag. 274; Chem. News 35, pag. 35. 12) O. FISCHER u. E. HEPP, Ber. 19, pag. 2994 u. 20, pag. 1247; L. WACKER, Ann. Chem. 243, pag. 290—307; E. KOCK, Ann. Chem. 243, pag. 307—13. 13) ERNST BECKMANN, Ber. 21, pag. 766.

Die Isonitrosokörper verbinden sich mit Basen und lösen sich in Alkalien. Man kann diese Eigenschaft auch durch die Gegenwart von Hydroxyl in denselben erklären. Allein in einem Körper $R_2C = N - OH$ oder event. $R_2CH - NO$ kann die Vertretbarkeit des Wasserstoffs auch durch die Nachbarschaft des negativen Radicals NO bedingt sein.

Diejenigen Isonitrososäuren, welche die Isonitrosogruppe in der α-Stellung haben, gehen durch Reduction in Amidoverbindungen über. Befindet sich die Isonitrosogruppe in einer Verbindung $C_nH_m \cdot CO \cdot CHNO$, so wird durch Reduction ein »Ketin« gebildet. Isonitrosoverbindungen, welche weder die Keton- noch die Carboxylgruppe enthalten, und welche die Isonitrosogruppe nicht in α-Stellung haben, lassen sich nicht glatt reduciren (4).

Die Nitrosoamine (6) (s. die einzelnen Amine) und die Nitrosoderivate der aromatischen Reihe sind dadurch ausgezeichnet, dass sie, in überschüssigem Phenol gelöst und mit wenig Schwefelsäure versetzt, eine gefärbte Masse geben, welche sich in verdünnten Alkalien mit intensiv blauer Farbe löst (6, 7) (LIEBERMANN'sche Reaction). — Die Isonitrosoverbindungen geben diese Reaction nicht.

Die aromatischen Nitrosoamine gehen durch Einwirkung von primären Aminen in secundäre Amidoazokörper über (8).

Die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine werden in neutralen Lösungen durch Schwefelwasserstoff nur bis zur Bildung von Hydrazoderivaten reducirt (9). — Durch alkoholische Salzsäure werden die aromatischen Nitrosamine in p-Nitrosobasen umgelagert; so geht das Nitrosamin des n-Propylanilins in p-Nitroso-n-propylanilin über (12).

Zur Darstellung der Nitrosoverbindungen verwendet man gewöhnlich Kalium- oder Natriumnitrit in conc. Lösung. Schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade befördert in der Regel die Abscheidung der Nitrosoverbindung.

Sehr bequem ist auch die Anwendung von Nitrosylchlorid (bereitet durch Zersetzen der Bleikammerkrystalle mittelst Natriumchlorids) (10) oder Nitrosylsulfat. Zur Bereitung (11) des letzteren leitet man das aus Arsenigsäure-Anhydrid und Salpetersäure vom spec. Gewichte 1·3—1·31 mittelst des Wasserbades entwickelte Salpetrigsäure-Anhydrid in concentrirte Schwefelsäure und zwar das Gas von 200 Cbcm. Salpetersäure in 250 Grm. Schwefelsäure. Zu dieser Lösung fügt man von letzterer Säure noch so viel hinzu, dass sie 15% N_2O_3 enthält. —

Die Darstellung der Oxime mittelst Hydroxylamin geschieht in der Regel so, dass der Aldehyd, das Keton etc. in Alkohol gelöst und dazu in concentrirter wässriger Lösung die berechnete Quantität salzsaures Hydroxylamin, sowie die zur Bindung der darin enthaltenen Menge Salzsäure erforderliche Menge Soda zugefügt wird. Die Reaction geht entweder schon in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur vor sich.

Oft empfiehlt es sich, zur raschen und glatten Darstellung von Monoximen einen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und Alkali (1½—2 Mol. $NH_2OH \cdot HCl$ und 4½—6 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. Aldehyd etc.) anzuwenden. (K. AUWERS, Ber. XXII, pag. 604.)

Die Nitrosamine sind schon bei den Aminen behandelt, auch die Ketoxime sind bei den Ketonen (s. d. Art.) beschrieben, deshalb sollen hier nur die Nitrosophenole, Chinoxime, Aldoxime, Amidoxime und einige Nachträge zn den Ketoximen gegeben werden.

I. Nitrosophenole.*)

Die Nitrosophenole, $C_nH_{2n-7}NO_2$, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole. Zu ihrer Darstellung lässt man am geeignetsten auf die Phenole Lösungen der Nitrite von Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen, Chrom, Mangan, Zinn, Kupfer oder Blei wirken so zwar, dass man die durch Vermischen der Lösungen der Salze obiger Metalle mit Natriumnitrit in Lösung erhaltenen Nitrite mit Phenolen bis zur vollständigen Bildung von Nitrosophenolmetallen erwärmt; durch Ansäuern werden dann die Nitrosophenole selbst gewonnen. Die Wahl des Metallnitrits ist abhängig von dem betr. Phenol; so wird Nitrosophenol am besten aus Kupfernitrit, Nitrosonaphtol günstig mittelst Zinknitrit dargestellt (1). Es empfiehlt sich, in alkoholischer Lösung zu arbeiten, weil dadurch die sonst bedeutende Harzbildung vermieden wird (2).

Die Nitrosogruppe NO begiebt sich hierbei in die Para-Stellung zum Hydroxyl.

Mit den Nitrosophenolen identische Körper entstehen durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Chinone. Deshalb hat man die Nitrosophenole als Chinonoxime auffassen zu müssen geglaubt, für welche Ansicht in der That viele Gründe sprechen (3). Andererseits lässt sich auch die Annahme vertheidigen, dass die Nitrosophenole wahre Nitrosokörper sind (4), wofür namentlich ihre

*) 1) H. KOEHLER, Monit. scient. (3) 13, pag. 923; J. B. 1883, pag. 1772. 2) H. HENRIQUES u. M. ILINSKI, Ber. 18, pag. 704. 3) H. GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. 17, pag. 213; pag. 801 u. 2060; Ber. 18, pag. 568 u. 2224. 4) M. ILINSKI, Ber. 17, pag. 2581. 5) BAEYER u. CARO, Ber. 7, pag. 809. 6) A. KOPP, Ber. 8, pag. 621. 7) E. TER MEER, Ber. 8, pag. 622. 8) J. FR. WALKER, Ber. 17, pag. 399. 9) cf. P. WESELSKY, Ber. 8, pag. 98. 10) C. JÄGER, Ber. 8, pag. 894. 11) C. KIMICH, Ber. 8, pag. 1026. 12) GOLDSCHMIDT, Ber. 17, pag. 213. 13) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1908. 14) R. MOEHLAU, Ber. 19, pag. 281. 15) BAUR u. STÄDEL, Ber. 16, pag. 33. 16) cf. STENHOUSE u. GROVES, Ann. Chem. 188, pag. 360. 17) E. NÖLTING u. O. KOHN, Ber. 17, pag. 370. 18) H. GOLDSCHMIDT u. H. SCHMIDT, Ber. 17, pag. 2060. 19) WURSTER u. RIEDEL, Ber. 12, pag. 1799. 20) BERTONI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 303. 21) G. MAZZARA, Gazz. chim. ital. 12, pag. 167 u. 332. 22) V. OLIVERI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 161. 23) GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. 18, pag. 568. 24) R. SCHIFF, Ber. 8, pag. 1500. Gazz. chim. ital. 1875, pag. 431. 25) E. PATERNÒ und F. CANZONERI, Gazz. chim. ital. 8, pag. 501. 26) GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. 17, pag. 2061. 27) cf. LIEBERMANN u. ILINSKI, Ber. 18, pag. 3194. 28) WIDMANN, Ber. 15, pag. 171. 29) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 78. 30) SUTKOWSKI, Ber. 19, pag. 2315. 30a) MAZZARA u. DISCALZO, Gazz. chim. ital. 16, pag. 196. 31) PATERNÒ u. CANZONERI, Ber. 12, pag. 383. 32) FUCHS, Ber. 8, pag. 625. 33) ILINSKI, Ber. 17, pag. 2589. 34) WORMS, Ber. 15, pag. 1816. 35) GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. 18, pag. 2226, 36) ILINSKI, Ber. 19, pag. 342. 37) CH. A. SELTZER, DINGL. pol. Journ. 247, pag. 476; J. B. 1883, pag. 1816. 38) GROVES, Chem. soc. J. 45, pag. 295; cf. STENHOUSE u. GROVES, Ann. Chem. 189, pag. 146. 39) M. ILINSKI, Ber. 17, pag. 2584. 40) G. v. KNORRE, Ber 18, pag. 2728. 41) G. v. KNORRE, Ber. 20, pag. 283. 42) W. BOETTCHER, Ber. 16, pag. 634. 43) R. MELDOLA, Chem. soc. Journ. 39, pag. 40. 44) GAUS u. Co., DINGL. pol. Journ. 254, pag. 184; D. R. P. No. 28065 vom 19. I. 1884; Monit. scientif. (3) 14, pag. 837. 45) Ber. (Ausz.) 17, pag. 513; Zusatzpatent No. 28901 vom 16. III. 1884; Monit. scientif (3) 14, pag. 855. 46) A. FÈVRE, Bul. soc. chim. (2) 39, pag. 585. 47) s. J. B. 1871, pag. 724. 48) WALKER, Ber. 17, pag. 401. 49) KRONHEIM, Ber. 12, pag. 31. 50) WESELSKY u. BENEDIKT, Wien. Mont. 1, pag. 898. 51) cf. HEINRICH BRUNNER und WILHELM ROBERT, Ber. 18, pag. 373. 52) A. FITZ, Ber. 8, pag. 631. 53) KRÄMER, Ber. 17, pag. 1883. 54) J. STENHOUSE u. CH. GROVES, Chem. soc. Journ. 1877, 1 pag. 544; Ann. Chem. 188, pag. 353; Ber. 10, pag. 274; Chem. News 35, pag. 35. 55) Dieselben, Ann. Chem. 68, pag. 104. 56) R. BENEDIKT, Ber. 11, pag. 1375. 57) O. FISCHER u. E. HEPP, Ber. 20, pag. 2475. 58) Dieselben, Ber. 20, pag. 1252 u. 2482. 59) H. GOLDSCHMIDT u. J. STRAUSS, Ber. 20, pag. 1607. 60) R. NIETZKI,

leichte Oxydirbarkeit zu Nitrophenolen hinzuweisen scheint. Der Streit der Meinungen setzt sich noch fort, es sei daher auf die zuständige Literatur verwiesen (3, 4).

Die Nitrosophenole stellen feste Körper dar; sie bilden Salze und Ester.

p-Nitrosophenol (Chinonoxim), $C_6H_5NO_2$, Bildung. 1. Beim Kochen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit verdünnter Natronlauge (5, 2). Bei der Einwirkung von Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure auf Diaethylanilin (neben Nitrosodiaethylanilin) (6). — 3. Man versetzt eine wässrige Phenollösung zuerst mit Kaliumnitrit, dann mit Essigsäure (5) — 4. Bei der Einwirkung von Kupfernitrit auf alkoholische Phenollösung. — 5. Man versetzt 1 Thl. Chinon in 300 Thln. Wasser mit wässriger Hydroxylaminchlorhydratlösung (1 Thl.) und lässt ca. zwölf Stunden stehen.

Darstellung: 1. aus Nitrosodimethylanilin (7): Salzsaures Nitrosodimethylanilin wird in kochende, verdünnte Natronlauge eingetragen, die Lösung schnell abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Den Aether schüttelt man mit nicht überschüssigem verdünntem Ammoniak, sättigt die braune, ammoniakalische Lösung mit Kohlendioxyd und schüttelt mit Thierkohle, bis eine Probe mit Säure eine weisse Fällung giebt. Das rothbraune Filtrat wird dann in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, der schwach gelblichgrüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv gefärbten Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlich grünen, concentrisch vereinigten Blättern aus. Ausbeute 35—40 $\%$ der theoretischen.

2. aus Phenol: 1 Theil Phenol wird mit der berechneten Menge Nitrosylsulfatlösung (s. o.) 20 Minuten stehen gelassen. Das Nitrosophenol scheidet sich als Niederschlag ab.

Man trägt in eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Natriumäthylat 1 Mol. Phenol und darauf 1 Mol. Isoamylnitrit ein und stellt das Gemisch sofort in einer flachen Schaale über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit scheidet sich Nitrosophenolnatrium aus; dasselbe wird mit Aether gewaschen und auf porösen Platten getrocknet (8).

Das reine Nitrosophenol scheidet sich aus seiner heiss gesättigten, hellgrünen wässrigen Lösung bei raschem Erkalten in fast farblosen, kleinen Nadeln, bei langsamem in dentritisch verwachsenen Blättern von bräunlich grüner Farbe aus, die sich, ohne zu schmelzen, bei 125° zersetzen. Die wässrige Lösung färbt sich beim Kochen braun. Rein lässt sich Nitrosophenol unverändert aufbewahren, unrein zersetzt es sich schnell, wird braun und dann schwarz. Es ist leicht und mit grüner Farbe löslich in Aceton, Aether, Alkohol; schwerer in Eisessig, noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. Von Alkalien und Erden wird Nitrosophenol leicht mit rothbrauner Farbe aufgenommen; Säuren fällen aus diesen Lösungen wieder weisses, amorphes Nitrosophenol.

Durch concentrirte Salpetersäure, wie durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird Nitrosophenol zu Nitrophenol oxydirt. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Amidophenol.

Löst man Nitrosophenol in überschüssigem Phenol und giebt wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, die auf Zusatz von Kali blau wird (LIEBERMANN's Nitrosoreaction).

Durch salpetrige Säure wird Nitrosophenol in ätherischer Lösung in salpetersaures Diazophenol (9) verwandelt (10).

u. FR. KEHRMANN, Ber. 20, pag. 614. 61) BENNO HOMOLKA, D. P. 40369 vom 13. Juni 1886, Kl. 22. 62) ST. v. KOSTANECKI, Ber. 20, pag. 3133. 63) CL. DE LA HARPE u. FR. REVERDINI, Ber. 21, pag. 1405. 64) PAUL MEHNE, Ber. 21, pag. 729. 65) OTTO FISCHER u. ED. HEPP, Ber. 21, pag. 674. 66) CHR. BRÖMME, Ber. 21, pag. 390. 67) Derselbe, Ber. 21, pag. 393. 68) J. SUTKOWSKI, Ber. 20, pag. 977. 69) BRUNNER u. CHUIT, Ber. 21, pag. 254. 70) O. FISCHER u. WACKER, Ber. 21, pag. 2616. 71) O. FISCHER u. L. WACKER, Ber. XXII, pag. 622.

Chlorwasserstoff in kalt gehaltene, ätherische Lösung von Nitrosophenol geleitet, giebt ein bei 175° schmelzendes sublimirbares Dichloramidophenol neben Chlorphenol (10) und Trichloramidophenol (13). Concentrirte wässrige Salzsäure erzeugt mit Nitrosophenol neben Chlorphenol schwarze, amorphe Körper.

Uebergiesst man durch Eis gekühltes, fein zerriebenes Nitrosophenol (höchstens 1 Grm.) mit einer frisch bereiteten Auflösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol, so gesteht nach kurzer Zeit die braune Lösung zu einem Brei feiner Nadeln, aus dem sich durch Destillation mit Natron im Dampfstrom Dichloramidoanisol, $C_6H_2Cl_2<^{OCH_3}_{NH_2}$ (Schmp. 71·5°), gewinnen lässt. — In ähnlicher Weise erhält man Dichloramidophenol, $C_6H_2Cl_2<^{OC_2H_5}_{NH_2}$ (Schmp. 46°, Siedepunkt 275°).

Durch Eindampfen von Nitrosophenol mit überschüssiger concentrirter Kalilauge, Erhitzen auf 180° und Fällen der Lösung der Schmelze mit Salzsäure erhält man Azophenol (Schmp. 214°).

Erwärmt man auf dem Wasserbade 1 Thl. Nitrosophenol mit 5 Thln. Salmiak und 10 Thln. trockenem Ammoniumacetat ½ Stunde unter Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat und trägt das Produkt in Wasser ein, so scheiden sich dunkelgrüne Krystalle von Nitrosoanilin (Schmp. 173°—174°) aus (57).

Phenylhydrazin wirkt auf Nitrosophenol in ätherischer Lösung unter Bildung von p-Amidophenol und p-Azoxyphenol ein (70, 71).

Beim Zusammenstehen oder Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 Thln. Nitrosophenol mit 60 Thln. essigsaurem Anilin (11) bildet sich unter lebhafter Reaction ein Krystallbrei, aus dem durch Ammoniak Oxyazobenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$ (Schmp. 148°), durch heissen Alkohol ein nicht näher definirter Körper und durch Toluol Azophenin $C_{36}H_{29}N_5O$ (Schmp. 224°), isolirt werden kann.

Ebenso liefert Nitrosphenol mit essigsaurem p-Toluidin drei Körper: Oxyazotoluol (Schmp. 151°), eine gelbe Substanz vom Schmp. 131° und das Azophenin des p-Toluidins (Schmp. 249°—250°).

Beim Kochen mit Hydrazobenzol und einem grossen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure bildet Nitrosophenol einen tiefblauen Farbstoff (61).

Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin verkohlt Nitrosophenol (12); dagegen geht es beim Stehen mit kalter, wässriger Lösung von salzsaurem Hydroxylamin in Chinondioxim über (10). — Alkalische Hydroxylaminlösung erzeugt aus Nitrosophenol Hydrochinon (E. Hoppe).

Salze (7). Natriumsalz, $C_6H_4(NO)ONa + 2H_2O$, wird erhalten durch Eintragen von 1 Theil in Alkohol gelöstem Natrium in eine kalte ätherische Lösung von 7 Theilen Nitrosophenol, Auswaschen des amorphen, mennigrothen Niederschlages mit Aether und Trocknen im Vacuum (cf. Nitrosophenol-Darstellung). — Rothe Nadeln (aus Alkohol und Aceton). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Aether und Kohlenwasserstoffen. Trocken ist das Salz beständig. Bei Gegenwart von Aether wird dasselbe oberflächlich dunkelroth und krystallinisch; beim Erhitzen verpufft es. Die Lösungen sind beim Kochen beständig, auf Zusatz von Säuren (nicht durch CO_2) scheidet sich Nitrosophenol ab.

Kaliumsalz — amorpher, grüner Niederschlag, der in feuchtem Zustande roth und krystallinisch wird. Aus Alkohol und Aceton blaugrüne, dünne Tafeln, bisweilen auch rothe Krystalle.

Ammoniumsalz — grün, unbeständig.

Bariumsalz, $(C_6H_4NO_2)_2Ba$ (bei 100° getrocknet), ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt daraus in grossen, rothen Nadeln. Darstellung: Man giebt zu einer alkoholischen Lösung von 8 Theilen Nitrosophenol eine concentrirte Lösung von 10 Theilen Barythydrat und

fällt mit Aether. Die sich ausscheidende Salzlösung wird mit Alkohol aufgenommen, wieder mit Aether gefällt, und das mehrmals wiederholt.

Silbersalz, $C_6H_4NO_2Ag + H_2O$. Darstellung: Man giebt eine wässrige Lösung von 1 Thl. Silbernitrat zu einer Lösung von 1 Thl. Nitrosophenolnatrium in 600 Thln. heissem Wasser; nach einiger Zeit scheiden sich schwarzviolette Krystalle ab, welche grünen Reflex zeigen und unter dem Mikroskop rothes Licht durchlassen.

Aehnlich lassen sich die anderen Metallsalze als krystallinische oder amorphe Niederschläge darstellen.

Jodmethyl bildet mit den Alkalisalzen schöne krystallinische Produkte.

Ester des Nitrosophenols (8) lassen sich darstellen, indem man das Natriumsalz mit trockenem Aether überschichtet, das betreffende Chlorid zusetzt, gut durchschüttelt und nach ½ Stunde den Aether abdestillirt. Der Rückstand wird darauf mit Wasser behandelt, und der Niederschlag, nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser, aus Chloroform oder einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkrystallisirt.

Benzoylnitrosophenol, $C_6H_4NOOC_6H_5CO$, wird aus Benzoylchlorid und Nitrosophenolnatrium dargestellt. — Gelbliche Nadeln. Schmp. 168°—175° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol; schwerer in Aether, nicht in Wasser und Alkalien. Wird durch kochende Aetzlaugen rasch zersetzt. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure dieselben Reactionen wie Nitrosophenol.

Methylkohlensäure-Nitrosophenol (Methylnitrosophenylcarbonat), $C_8H_7NO_4 = CH_3O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4NO$, entsteht aus Nitrosophenolnatrium, Chlorameisensäuremethylester und trocknem Aether. — Gelbe Prismen. Schmp. 137°.

Aethylkohlensäure-Nitrosophenol (Aethylnitrosophenylcarbonat), $C_9H_9NO_4 = C_2H_5O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4NO$. Goldgelbe Nadeln. Schmp. 109°. Leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform, schwerer in Aether.

Nitrosophenolunterchlorigsäureester, (14), $C_6H_4ClNO_2$. Darstellung: Eine kalte Lösung von 1 Grm. Nitrosophenol in 500 Grm. Wasser wird mit 5 Cbcm. Salzsäure (spec. Gewicht 1·185) und dann mit Chlorkalklösung versetzt, bis der Geruch nach ClOH deutlich auftritt. — Feine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol Aether, Chloroform, Benzol. Sehr unbeständig: verliert schon an der Luft ClOH; scheidet aus Jodkalium Jod ab. Beim Erwärmen auf 70° oder beim Uebergiessen mit Vitriolöl explodirt es. Es giebt die LIEBERMANN'sche Reaction. Alkalien spalten Nitrosophenol ab. Kocht man den Ester mit schwefelsäurehaltigem Wasser, so tritt Zersetzung im Sinne folgender Gleichung ein: $C_6H_4ClNO_2 + 2H_2O = C_6H_4O_2$ (Chinon) $+ OH_2 + ClOH$.

Di-o-bromnitrosophenol, $C_6H_3Br_2NO_2$ (65).

Darstellung: Man löst 1 Thl. Nitrosophenol in Alkohol, kühlt stark in einer Kältemischung ab und fügt unter beständigem Umschütteln 2·6 Thle. Brom hinzu, das in verdünntem Alkohol gelöst ist. Ist alles Brom eingetragen, so fügt man Eisstückchen hinzu, wodurch das Dibromnitrosophenol in kleinen, glänzenden Blättchen ausgefällt wird.

Leicht löslich in Alkohol und Aether; schwerer in Chloroform und Eisessig. Die Verbindung giebt ihr Brom leicht ab; so entsteht mit essigsaurem Anilin bromwasserstoffsaures Anilin; mit einem Theil salzsaurem Anilin und 5 Thln. Anilin entsteht ein Oxyazophenin.

Dibromnitrosophenolkalium ist ein amorpher, grüner Niederschlag.

Das Silbersalz bildet einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen lebhaft verpufft.

Nitrosoorthokresol (Toluchinonoxim), $C_7H_7NO_2$. Bildung: 1. Aus Ortho-Kresol und Nitrosylsulfat, 2. aus Toluchinon und salzsaurem Hydroxylamin.

Darstellung: 1. Orthokresol wird in der 30—40 fachen Menge Wasser gelöst, und die theoretische Menge einer titrirten Nitrosylsulfatlösung (16) unter Kühlen und stetem Umrühren

tropfenweise einfliessen gelassen (17). Nach einiger Zeit sammelt sich das rohe Nitroso-Orthokresol am Boden als grauweisser Niederschlag an, der wie bei Nitrosophenol angegeben zu reinigen ist.

2. Toluchinon in dem zweihundertfachen Gewichte Wasser wird mit salzsaurer Hydroxylaminlösung 24 Stunden sich selbst überlassen, darauf ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Thierkohle behandelt, eingeengt und mit Ligroïn versetzt (18).

Lichtgraue Wärzchen (aus Benzol), schöne, lange, weisse Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 134°—135° unter Zersetzung. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in siedendem, ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in Benzol. Verdünnte Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe; Säuren fällen es als weissen, flockigen Niederschlag wieder aus.

Ferricyankalium führt Nitroso-Orthokresol über in das bei 94°—95° schmelzende Nitroorthokresol; Salpetersäure vom spec. Gew. 1·33 in das Dinitroorthokresol vom Schmp. 85°—86°. Durch Reduction entsteht aus dem Nitrosoorthokresol das bei 174°—175° schmelzende Amidokresol. — Durch Schmelzen von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol mit 15 Thln. trockenem essigsaurem Ammoniak und 5 Thln. Salmiak entsteht Nitroso-o-Toluidin, $C_7H_8N_2O = C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (2) \\ NO & (5) \end{cases}$ (64). (Schmp. 178°.)

Salze (17). Natriumsalz, $C_7H_6NaNO_2 + 3H_2O$, bildet braune Nädelchen. In Wasser und Alkohol leicht mit rothbrauner Farbe löslich. Erhitzt verpufft es. Verliert das Krystallwasser vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure.

Kaliumsalz, $C_7H_6KNO_2$, bildet ebenfalls braune Nadeln (aus Aceton).

Das Silbersalz wird aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze als brauner, gelatinöser Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen in grau-violette Krystalle umwandelt. Die Salze der Schwermetalle geben mit den Alkalisalzen amorphe Niederschläge verschiedener Farbe; so Bleiacetat gelb, Ferrichlorid braun etc.

Nitroso-m-Kresol, $C_7H_7NO_2 = OH \cdot C_6H_3(NO)CH_3$; [$CH_3$:OH:NO = 1:3:4]. Bildung: 1. Beim Zersetzen von Nitrosodimethyl-m-Toluidin durch Kochen mit Natronlauge (19). 2. Durch langsames Eintragen von Nitrosylsulfat in ein Gemenge von 1 Thl. m-Kresol und 30 Thln. Wasser bei 0° (20).

Darstellung: Man trägt in ein siedendes Gemenge von 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1·75) 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethyl-m-Toluidin ein und kocht so lange, bis die grünliche Färbung der Flüssigkeit in eine mehr bräunliche übergegangen ist; nach dem Abkühlen versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether oder filtrirt auch direkt den entstandenen Niederschlag ab.

Kleine Nadeln (aus Wasser und Benzol); dicke Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 145°—150°. Etwas löslich in heissem Wasser; leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig; schwerer in Aether.

Das Nitrosokresol zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaction.

Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung entsteht p-Nitro-m-Kresol.

Eisessig und Salpetersäure erzeugt ein bei 106° schmelzendes Trinitrokresol. — Bildet mit 15 Theilen Ammoniumacetat und 5 Theilen Salmiak Nitroso-m-Toluidin (64), $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (3) \\ NO & (6) \end{cases}$ (Schmp. 115—116°).

Acetylderivat, $C_9H_9NO_3 = C_7H_6(C_2H_3O)NO_2$, entsteht aus dem Nitrosokresol und Essigsäure-Anhydrid und bildet schöne starke Prismen vom Schmp. 92°.

Nitrosopropyl-m-Kresol, $C_6H_2(C_3H_7, CH_3, NO, OH)$.

Darstellung: Man fügt zu einer mit Eis gekühlten alkalischen Lösung von 7 Grm.

Propyl-m-Kresol 30 Grm. Kaliumnitrit in 1½ Litern Wasser und zersetzt später mit Essigsäure (30 Grm. Eisessig in 180 Grm. Eiswasser).

Kleine gelbe Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen.

Nitroso-isopropyl-m-Kresol, $C_{10}H_{13}NO_2$, entsteht in analoger Weise aus Isopropyl-m-Kresol und Kaliumnitrit. Gelbliche Nadeln, die bei 165°—167° unter Zersetzung schmelzen.

Nitroso-p-Xylenol (p-Xylochinonoxim, Phloronoxim), $C\ H_9NO_2 = OH \cdot C_6H_2NO \cdot (CH_3 \cdot)_2 (CH_3 : OH : CH_3 : NO = 1:3:4:6)$.

Darstellung: 1. Man giesst eine alkalische Lösung von 15 Grm. p-Xylenol in eine Lösung von 60 Grm. Kaliumnitrit in 3 Litern Wasser, kühlt auf 0° ab und giesst ein abgekühltes Gemisch von 36 Grm. Eisessig in 360 Cbcm. Wasser hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und wiederholt aus sehr wässrigem Alkohol umkrystallisirt (22).

2. Aus Phloron und salzsaurem Hydroxylamin nebst etwas Salzsäure in alkoholischer Lösung, Erwärmen auf dem Wasserbade, theilweises Verdampfen des Alkohols und Eingiessen in Wasser (23).

Blassgelbe, feine Nädelchen (röthliche, lange Nadeln), die bei 163° [168° Sutkowski (68)] unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in Alkali mit tief orangerother Farbe (68). Wird durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Mononitro-p-Xylenol oxydirt.

Nitrosothymol (Thymochinonoxim), $C_{10}H_{13}NO_2$, entsteht durch Einwirkung 1. von salpetriger Säure auf Thymol (24, 25) und 2. von Hydroxylamin auf Thymochinon (26).

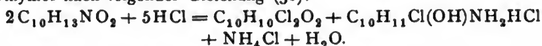
Darstellung (24, 27). 40 Grm. Thymol werden in 27 Grm. verdünnter Kalilauge gelöst, mit einer Lösung von 40 Grm. Kaliumnitrit in 18—20 Litern Wasser übergossen und 60 Grm. concentrirte Schwefelsäure in 1 Liter Wasser unter Umrühren zugefügt. Es entsteht ein gelber Krystallbrei, der abgepresst und mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt wird.

Kleine, gelbliche Nadeln, die bei langsamem Erhitzen unter geringer Zersetzung bei 155°—156° (28), bei schnellem Erhitzen bei 160°—162° schmelzen (29).

Das Nitrosothymol ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem; leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform. Es wird von Alkalien mit rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure unverändert aufgenommen.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung führt das Nitrosothymol in Nitrothymol über, concentrirte Salpetersäure erzeugt Dinitrothymol. Dasselbe bildet sich auch, wenn man salpetrige Säure in eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von Nitrosothymol in Aether leitet und durch einen kräftigen Luftstrom den Aether zum Verdunsten bringt, unter plötzlicher, heftiger Reaction. Setzt man der zur Entwicklung der salpetrigen Säure dienenden Salpetersäure etwas Salzsäure zu, so entsteht das schneeweisse, krystallinische, salzsaure Diazothymol.

Zinn und Salzsäure reduciren zu Amidothymol (cf. 29). Kalte rauchende Salzsäure spaltet das Nitrosothymol allmählich in Dichlorthymochinon und Chloramidothymol nach folgender Gleichung (30):



$$2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + C_{10}H_{11}Cl(OH)NH_2HCl + NH_4Cl + H_2O.$$

Bei der Reaction zwischen Nitrosothymol, Thymol und concentrirter Schwefelsäure entstehen: ein dunkelvioletter Farbstoff, $C_{40}H_{52}N_2O_5$, Thymochinon und Amidothymol (?) (69).

Die Alkaliverbindungen des Nitrosothymols sind sehr zersetzlich; schon durch die Kohlensäure der Luft werden sie zerlegt; beim Verdunsten ihrer Lösungen im Vacuum krystallisiren sie in gelben Nadeln.

Nitrosothymol giebt mit Bleisalzen einen gelben, mit Kalksalzen einen gelbrothen, mit Kupfersalzen einen hellgrünen, mit Zinksalzen einen gelbweissen,

mit Cadmiumsalzen einen rothgelben, mit Silbersalzen einen tief rothen Niederschlag.

Durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erhält man den

Nitrosothymolbenzoylester. Gelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 110°. Löslich in Alkohol und Chloroform.

Bromnitrosothymol, $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_3H_7C_6HBr(NO)(CH_3)OH$, entsteht beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Nitrosothymol. Goldglänzende, lange Nadeln. Schmp. 135° unter Zersetzung (30a).

Nitrosocarvacrol, $C_{10}H_{13}NO_2$. Gelbliche Prismen. Schmp. 153° (31). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

Nitrosonaphtole s. Bd. VII, pag. 516.

Nitrosoresorcin, $C_6H_5NO_3 + H_2O = C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$; entsteht durch Einwirkung von Amylnitrit auf Monoresorcinnatrium in der Kälte und Ansäuern (46).

Darstellung. Zu einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in 5—10 Thln. Alkohol fügt man 1 Mol. Natronlauge und dann, unter Abkühlen, allmählich 1 Mol. Isoamylnitrit. Sowie der gebildete Niederschlag vom Nitrosoresorcinsalz sich nicht mehr vermehrt, wird er abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und bei 35° getrocknet. Man löst ihn in wenig Wasser und setzt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu. Das im Filtrat vom ursprünglichen Niederschlage enthaltene Nitrosoresorcin gewinnt man durch Ansäuern und Schütteln mit Aether (51).

Goldgelbe Nadeln, die bei 112° sich bräunen und bei 143° völlig zersetzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser, Chloroform, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wird von salpetriger Säure bei Gegenwart von Alkohol oder Aether in Dinitroresorcin übergeführt; mit Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin. — Eisensalze und Eisenfeile rufen in saurer Lösung tiefgrüne Färbung hervor. Schwefelsäure und Salzsäure lösen es ohne Veränderung. Zinnchlorür und Salzsäure verwandeln es in p-Monoamidoresorcin.

Mit Resorcin und Schwefelsäure bildet das Mononitrosoresorcin Diazoresorufin (47) nach folgender Gleichung: $4C_6H_3(NO)(OH)_2 + 2C_6H_4(OH_2 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 7H_2O$.

Mit andern Phenolen giebt es ähnliche Verbindungen; mit aromatischen Aminen Farbstoffe; so mit essigsaurem Anilin in alkoholischer Lösung (aus Chloroform) kleine, glänzende, stahlblaue Nadeln, $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (Schmp. 238° bis 239°); mit Hydrazobenzol und Salzsäure liefert es einen violetten Farbstoff (61). Bromwasser erzeugt mit Nitrosoresorcin

Dibrommononitrosoresorsin, $C_6HBr_2(NO)(OH)_2 + 2H_2O$; grosse, gelbe, sehr glänzende Nadeln, die bei 138° braun werden und bei 150°, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Sie sind beständig gegen alkoholisches Kali; gehen durch concentrirte Salpetersäure unter Verlust von Bromwasserstoff in Monobromdinitroresorcin, $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$ (Schmp. 193°), über.

Salzsaures Hydroxylamin erzeugt eine stickstoffreiche Verbindung, die mit Acetanhydrid das Anhydrid des Dichinoyltetroxims, $C_6H_2N_4O_2$, liefert (59).

Das Mononitrosoresorcin verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: Natriumsalz, $C_6H_4NO_3Na$. Darstellung: 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Resorcin werden in möglichst concentrirter alkoholischer Lösung zusammengegossen und, unter beständigem Umrühren, 1 Mol. Isoamylnitrit zugefügt. Der erhaltene Niederschlag wird zerrieben und mit Aether gewaschen. — Kleine, rothe Nadeln (aus Aceton).

Kaliumsalz, $C_6H_4NO_3K + H_2O$. Kleine Prismen (bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung). Aus der Lösung in Aceton scheidet es sich als gelbes Pulver ab. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether.

Ammoniumsalz, $C_6H_4NO_3(NH_4) + 2H_2O$. Rother, flockiger, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag.

Bleisalz, $(C_6H_4NO_3)_2Pb$. Rother, amorpher Niederschlag.

Silbersalz, $C_6H_4NO_3Ag$. Feine braune Nadeln.

Aethylester, $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O \cdot C_6H_3(NO)OH$; $(OH:OC_2H_5:NO = 1:3:4)$, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthylester (49).

Darstellung: Eine Lösung von 1 Thl. Resorcindiäthylester und 1 Thl. Isoamylnitrit in 5 Thln. Alkohol wird mit 10 Thln. einer eiskalten Mischung gleicher Volume Alkohol und Salzsäure versetzt und nach einigen Stunden der Niederschlag abfiltrirt (50). — Hellgelbe, sehr beständige Flocken. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen. Löst sich nur in Alkalien; concentrirte Salpetersäure führt den Ester in Dinitroresorcinmonoäthylester über.

Nitrosonitroresorcin, $C_6H_2N(ONO_2OH)_2$ (63).

Darstellung: Man trägt allmählich ein kaltes Gemisch von 1 Mol. Nitroresorcin (Schmp. 85°), 1 Mol. 10 proc. Natronlauge und 1 Mol. Natriumnitrit, in Wasser gelöst, in einen Ueberschuss kalter, verdünnter Schwefelsäure ein; es scheiden sich alsbald gelbe Flocken von Mononitrosonitroresorcin aus, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und von den letzten Spuren unangegriffenen Nitroresorcins durch Aether befreit werden. —

Nadeln (aus Alkohol); leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwerer in Alkohol; unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Salzwasser lässt aus der wässrigen Lösung nach einiger Zeit den Körper in hübschen, bräunlichen Nadeln absetzen. Beim Erhitzen bleibt derselbe bis 200° völlig intact, um oberhalb dieser Temperatur mit Heftigkeit zu verpuffen.

Geht durch Zinn und Salzsäure in ein Diamidoresorcin über, das identisch ist mit dem Reductionsprodukte des Dinitroresorcins.

Die wässrige Lösung des Nitrosonitroresorcins giebt mit Ferrosulfat eine intensiv grüne Färbung; der Farbstoff kann durch Kochsalz ausgefällt werden und färbt Wolle in saurem Bade sehr lichtecht grün. Eisenfeilspähne rufen dasselbe Grün hervor.

Ein Gemisch von Nitrosonitroresorcin mit Resorcin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung, welche allmählich durch Blau in Schmutzigviolett übergeht. Wasser fällt aus dieser Lösung braune Flocken, welche sich in Alkalien mit grünbrauner Farbe lösen.

Dinitrosoresorcin (Dichinoyldioxim), $C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$ (62), entsteht aus Resorcin, Kaliumnitrit und Essigsäure.

Darstellung (52). 1 Mol. Resorcin wird in der 50fachen Menge Wasser gelöst und bis auf 0° abgekühlt, dann werden 2 Mol. Essigsäure und etwas mehr als 2 Mol. Kaliumnitrit in wässriger Lösung zugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das grünliche, saure Kaliumsalz des Dinitrosoresorcins aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde giesst man die Masse in 2 Mol. verdünnte Schwefelsäure. Es scheidet sich dann das Dinitrosoresorcin in gelben Flocken ab. Nach einstündigem Stehen filtrirt man und krystallisirt aus heissem 50proc. Alkohol um, wobei sich die Lösung durch Oxydation stark braun färbt. — Ausbeute 80$\frac{0}{0}$ der theoretischen.

Das Dinitrosoresorcin bildet gelblichgraue oder gelblichbraune Krystallblättchen, die bei 100° wenig an Gewicht verlieren, bei 115° verpuffen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, Methylalkohol, Alkohol und Aceton; leichter in den heissen Lösungsmitteln. Aus heissem Alkohol fällt es amorph.

Salpetersäure in jeder Concentration oxydirt es zu Trinitroresorcin; Ferri-

cyankalium und Kaliumpermanganat liefern höhere Oxydationsprodukte, resp. sie verbrennen es.

Durch Zinn und Salzsäure geht Dinitrosoresorcin in Diamidoresorcin über.

Dinitrosoresorcin liefert mit Essigsäureanhydrid, mit Alkohol und Essigsäure, mit Anilin, mit alkoholischer Salzsäure, sowie beim Erwärmen mit Resorcin und concentrirter Schwefel- oder Essigsäure braune, harzartige Substanzen.

Salpetrige Säure färbt seine alkoholische Lösung etwas tiefer gelb, ohne jedoch den Körper zu verändern.

Das Dinitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure, es treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und aus Aceton theilweise Essigsäure. Seine Salze sind amorph mit Ausnahme des sauren Kalium-, Natrium-, Ammonium und des Kalksalzes. Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich; die übrigen neutralen und basischen Salze sind amorphe, schwer lösliche Niederschläge.

Salze: Das saure Natriumsalz, $C_6H_3N_2O_4Na$, erhält man als schwerlösliches, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver, wenn man in das in etwas verdünnter Natronlauge gelöste Dinitroresorcin Kohlendioxyd einleitet.

Das entsprechende Kaliumsalz, $C_6H_3N_2O_4K$, ist ein hellgrünes, schwerlösliches Krystallpulver.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_3N_2O_4(NH_4)$, stellt ein grünlichbraunes, krystallinisches Pulver dar.

Die übrigen Salze stellt man aus dem sauren Natriumsalze durch Fällen mit Metallsalzen dar. Das Bariumsalz ist ein amorpher, grüner, in verdünnter Essigsäure löslicher; — das Kalksalz ein grüngrauer, krystallinischer; das Silbersalz ein grauer, flockiger; das Bleisalz ein flockiger, braunrother, das Kupfersalz ein braunrother; das Zinksalz ein flockiger Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt eine braunrothe, schwefelsaures Eisenoxydul eine blaugrüne Fällung. Eisenchlorid ruft anfangs eine tiefgrüne Färbung, dann eine dunkelgrüne Fällung hervor.

Dinitrosokresorcin, $C_7H_6N_2O_4 = C_6H(CH_3)O_2(NOH)_2$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kresorcin (62). Verpufft über 160°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol. Giebt mit Eisenbeizen dunkelgrüne Färbungen. Geht durch Salpetersäure in Dinitrocresorcin über.

Nitrosoorcin, $C_7H_7NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO)(OH)_2$.

Darstellung: Man verdampft die wässrige Lösung von 12 Grm. Orcin in 4 Grm. Natronlauge zum Syrup und giebt nach dem Erkalten allmählich 12 Grm. Isoamylnitrit hinzu. Man erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbade, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Dann löst man das Produkt in wenig kaltem Wasser, säuert die filtrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (53).

Kleine dunkelrothe Prismen, die bei 110° schwarz werden, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol, Giebt beim Erwärmen mit Orcin und Vitriolöl, Azoorcin.

Dinitrosoorcin (Toludichinoyldioxim), $C_7H_6N_2O_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO)_2(OH)_2$ (54, 59).

Darstellung: 100 Theile Nitrosylsulfat werden allmählich unter fortwährendem Schütteln zu 20 Thln. krystallisirtem Orcin, das in 2000 Thln. Wasser gelöst ist, so gefügt, dass das Nitrosylsulfat unter die Oberfläche der Flüssigkeit kommt. Nach 18—24 Stunden hat sich das Dinitrosoorcin als gelblichbraunes Pulver gebildet, das zur Reinigung mit kaltem Wasser gewaschen, ins Ammonsalz übergeführt und aus diesem mit Schwefelsäure gefällt wird. Schliesslich wird es im Vacuum getrocknet.

Blass gefärbtes, krystallinisches Pulver; in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol

etc. beinahe unlöslich; löst sich in Eisessig und kann daraus durch Wasser wieder ausgeschieden werden. Ebenso verhält es sich gegen concentrirte Schwefelsäure. Beim Erhitzen damit, wie beim Kochen mit Alkohol wird es zersetzt.

Es wird bei 110° dunkel, bei höheren Hitzegraden schmilzt es unter Zersetzung.

Durch starke Salpetersäure wird es in Trinitroorcin; durch verdünnte in Dinitroorcin übergeführt.

Salzsaures Hydroxylamin führt es in Toludichinoyltetroxim, $CH_3C_6H(NOH)_4$, über (59) (s. u.).

Das Kalium-Natrium-Ammoniumsalz sind grüne, krystallinische, in Wasser gut, in Alkohol wenig lösliche Verbindungen, von denen das Ammonsalz bei längerer Berührung mit alkoholischem Ammoniak zersetzt wird.

Die Salze der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind braune, unlösliche Niederschläge. —

Nitroso-β-Orcin, $C_8H_9(NO)O_2$ (55).

Darstellung. 2 Thle. β-Orcin werden in 100 Thln. Wasser gelöst und in eine Mischung von 7 Thln. Nitrosylschwefelsäure und 200 Thln. Wasser gegossen. Der gebildete Niederschlag wird zweimal mit je 100 Thln. Wasser ausgewaschen.

Kleine, rothe Prismen (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in heissem Eisessig; mässig in kochendem Wasser; leicht löst es sich auch in Alkohol und Aether, wenig in Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol.

Trinitrosophloroglucin, $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_3$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phloroglucin (56).

Darstellung. Je 100 Grm. Phloroglucin (1 Mol.) werden in 300 Cbcm. Wasser gelöst und mit 12 Grm. (3 Mol.) Eisessig versetzt. Dann kühlt man auf 8—9° ab, bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schicht Aether, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt dann eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von Kaliumnitrit zu, die 16 Grm. (3 Mol.) des reinen Salzes enthält.

Die Mischung wird sofort dunkelbraun und scheidet nach einigen Minuten grüne Krusten eines sauren Kaliumsalzes an den Gefässwandungen aus. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fügt Weingeist hinzu. Es fällt das neutrale Kalisalz in nahezu reinem Zustande aus. — Ausbeute gegen 70% der theoretischen.

Die freie Nitrosoverbindung erhält man aus dem mit Alkohol angerührten Bleisalze durch vorsichtiges Zerlegen mit Schwefelsäure. —

Warzig gruppirte Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Geht beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in Trinitrophloroglucin über.

Von den Salzen sind dargestellt das Kalium- und das Bleisalz. Ersteres, $K_3C_6N_3O_6$, bildet grüne Nadeln, die in Wasser leicht, in verdünnter Kalilauge schwer, in schwachem Weingeist nicht löslich sind und beim Erhitzen über 130°, sowie beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure explodiren. — Letzteres, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der beim Trocknen zimmtbraun wird und beim Erhitzen äusserst heftig explodirt.

II. Chinonoxime.*)

Chinonoxime (Isonitrosophenole). Alle Chinone reagieren mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung von Chinonoximen (Nitrosophenolen? cf. dort):
$C_6H_4O_2 + NH_3O \cdot HCl = C_6H_4O(NOH)[C_6H_4(NO)(OH)?] + HCl + H_2O$ —,

*) 1) C. Liebermann u. Ilinski, Ber. 18, pag. 3195. 2) R. Koreff, Ber. 19, pag. 176. 3) Ilinski, Ber. 17, pag. 2589. 4) Goldschmidt, Ber. 16, pag. 2176. 4a) H. Goldschmidt, u. Schmidt, Ber. 17, pag. 2060. 5) Nietzki u. Kehrmann, Ber. 20, pag. 613. 6) J. Sutkowski,

die ihrerseits mit salzsaurem Hydroxylamin Dioxime d. h. Hydroxylaminbiderivate der Chinone der Form $C_xH_y(NOH)_2$ bilden (4a). Diese Dioxime werden durch rotes Blutlaugensalz in alkoholischer Lösung zu p-Dinitrosoderivaten und von rauchender Salpetersäure zu Dinitroderivaten der Kohlenwasserstoffe oxydirt.

Chinonoxim (Benzochinonoxim), $C_6H_5NO_2$, ist identisch mit Nitrosophenol. Geht durch Phenylcyanat über in

Carbanilidochinoxim, $C_6H_4\overset{O}{\underset{}{}}NOCONH\cdot C_6H_5$, kurze, gelbe Prismen, die sich gegen 110° bräunen, bei 160° zersetzen, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol unter Rückbildung des Chinonoxims. Beim Uebergiessen mit Alkalien löst es sich auf unter Zerfall in Chinonoxim, Anilin und Kohlendioxyd (22).

o-Chlor-p-Chinonoxim, $C_6H_4ClNO_2$, entsteht aus Monochlorchinon und Hydroxylaminchlorhydrat. Zersetzt sich bei 140°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser; sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Benzol, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff. Geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in o-Chlor-p-amidophenol; durch kalte, concentrierte Salzsäure in o Chlor-p-o-Dinitrophenol über. Durch längeres Kochen mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung entsteht

Monochlorchinondioxim, $C_6H_5ClN_2O_2$. Gelbbraunes Pulver oder kleine, graugelbe Nadeln; wenig löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Geht durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung, und durch warme verdünnte Salpetersäure in Monochlor-p-Dinitrosobenzol über (20).

o-Brom-p-Chinonoxim, $C_6H_4BrNO_2$. Hellgelbe Nädelchen, die sich bei 142° zersetzen. Eigenschaften und Verhalten wie bei dem Chlorderivat (20). Durch überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat entsteht

Monobromchinondioxim, $C_6H_5BrN_2O_2$.

m-Dichlorchinonoxim, $C_6H_3Cl_2NO_2$, entsteht aus m-Dichlorchinon und salzsaurem Hydroxylamin. Glänzende, hellgelbe, dünne Blätter, die sich bei 140° zersetzen. Leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether. Nicht zu concentrirte kalte Salpetersäure führt das Oxim in m-Dichlor-p-nitrophenol über (20).

m-Dibrom-p-chinonoxim, $C_6H_3Br_2NO_2$. Zersetzt sich bei 145°. Identisch mit Bibromnitrosophenol (s. d.).

Dioxime konnten nicht erhalten werden. Es wird in den m-Dihalogenchinonen nur dasjenige Sauerstoffatom durch die Isonitrosogruppe ersetzt, dessen beide Ortho-Stellen durch Wasserstoff besetzt sind, während das andere in Folge der Nachbarschaft der Halogenatome die Reactionsfähigkeit gegen Hydroxylamin eingebüsst hat (20).

p-Dichlor-p-Chinonoxim, $C_6H_3Cl_2NO_2$, entsteht aus p-Dichlorchinon und Hydroxylaminchlorhydrat. Hellgelbe, eigentümlich gewürzhaft riechende, mit

---

Ber. 20, pag. 977. 7) GOLDSCHMIDT u. SCHMIDT, Ber. 18, pag. 568. 8) E. BAMBERGER u. S. HOOKER, Ber. 18, pag. 81. 9) E. BAMBERGER u. S. HOOKER. Ann. Chem. 229, pag. 102 ff. 10) A. BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. 18, pag. 207; 19, pag. 168 u. 20, pag. 940. 11) H. GOLDSCHMIDT u. STRAUSS, Ber. 20, pag. 1608. 12) PAUL MEHNE, Ber. 21, pag. 733. 13) P. WEGERHOFF, Ber. 21, pag. 2355. 14) O. FISCHER u. HEPP, Ber. 21, pag. 685. 15) NIETZKI u. GUITERMANN, Ber. 21, pag. 429. 16) BRÖMME, Ber. 21, pag. 392. 17) ILINSKI, Ber. 19, pag. 345. 18) GOLDSCHMIDT, Ber. 17, pag. 216 u. 803. 19) V. MEYER u. R. STIERLIN, Ber. 22, pag. 567. 20) FR. KEHRMANN, Ber. 21, pag. 3316. 21) H. GOLDSCHMDTT u. J. STRAUSS, Ber. 22, pag. 3105. 22) AUWERS u. V. MEYER, Ber. 22, pag. 1990.

Wasserdampf etwas flüchtige Nadeln, welche sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Harzbildung zersetzen. Zerzetzt sich bei 138°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Eintragen in gekühlte, starke Salpetersäure geht es glatt in p-Dichlor-p-nitrophenol, $C_6H_2(\overset{1}{O}H\overset{2}{Cl}N\overset{4}{O}_2\overset{5}{Cl})$ (Schmp. 115—116°), über.

p-Dichlorchinondioxim, $C_6H_4Cl_2N_2O_2$, entsteht gleichzeitig mit dem vorigen. Kleine, graugelbe, körnige Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol. Rauchende Salpetersäure löst es unter Oxydation leicht auf und auf Wasserzusatz fällt p-Dichlor-p-dinitrosobenzol aus (20).

Chinondioxim, $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(NOH)_2$, entsteht beim Stehen von Chinon, Hydrochinon und Chinonmonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure (5). Es bildet sich ferner bei einstündigem Stehen von p-Nitrosoanilin in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (14).

Darstellung. 1 Teil Hydrochinon in möglichst wenig kaltem Wasser wird mit 2 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und ½ Teil concentrirter Salzsäure 12 Stunden sich selbst überlassen (5). 2) Frisch bereitetes Chinonmonoxim wird mit 50 Theilen Wasser übergossen, ½ Mol. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol. Salzsäure zugefügt. Nach 6—8 Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak gewaschen, dann in concentrirtem Ammoniak gelöst und mit Kohlendioxyd gefällt (15).

Farblose, kurze und lange, feine, gelbe Nadeln, die sich bei 240° allmählich bräunen und zersetzen. Geht durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in p-Phenylendiamin, durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung in p-Dinitrosobenzol, $C_6H_4(NO)_2$; und durch kalte, rauchende Salpetersäure in p-Dinitrobenzol über. — Essigsäure-Anhydrid bildet mit Chinondioxim ein

Diacetylderivat, $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO \cdot C_2H_3O)_2$ (15). Dasselbe bildet Nadeln, die in Wasser und Aether wenig, in Eisessig leicht löslich sind.

Toluchinonoxim, $C_7H_7NO_2$, ist identisch mit Nitroso-o-Kresol.

Toluchinondioxim, $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\begin{cases} CH_3 & (1) \\ NOH & (2 \cdot 3) \\ NOH & (5 \cdot 6) \end{cases}$ (12, 15), entsteht 1. durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Nitroso-o-Toluidin und auf Nitroso-m-Toluidin und 2. bei 10stündigem Erwärmen von 1 Theil Nitroso-o-Kresol und Nitroso-m-Kresol mit 50—60 Thln. Wasser, 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 2 Mol. Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Ammoniumcarbonat gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln, die beim Trocknen farblos werden; die getrocknete Substanz wird beim Reiben stark elektrisch. Beim Erhitzen bräunt das Dioxim sich bei 210° und verpufft bei 234° (12) 220° (15), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Chloroform und Benzol. Zinnchlorür reducirt zu p-Toluylendiamin; rotes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu p-Dinitrosotoluol; rauchende Salpetersäure zu p-Dinitrotoluol. Mit Essigsäure-Anhydrid bildet das Dioxim ein

Diacetylderivat, $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_7H_6(N \cdot O \cdot C_2H_3O)_2$, das bei 120° schmelzende farblose Nadeln (aus verdünntem Alkohol) bildet.

p-Xylochinonoxim (Phloronoxim), $C_8H_9NO_2$, ist identisch mit Nitroso-p-Xylenol.

p-Xylochinondioxim, $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NOH)_2$, wird wie das vorige dargestellt mit der doppelten Menge Hydroxylaminchlorhydrat (6) — Krystalle (aus Eisessig). Schmp. gegen 272°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, und wird aus der Lösung durch Salzsäure unverändert wieder gefällt.

Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. Durch Kochen mit entwässertem Natriumacetat und Acetanhydrid entsteht das

Diacetyl-p-Xylochinondioxim, das kleine gelbe Prismen von Schmp. 170° bildet.

Thymochinonoxim, $C_{10}H_{13}NO_2$, ist identisch mit Nitrosothymol. Durch Einwirkung von Phenylcyanat entsteht

Carbanilidothymochinonoxim, $C_{10}H_{12}\overset{O}{N}OCO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 131—132°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Rückbildung des Oxims. Beim Uebergiessen mit Alkalien löst es sich auf unter Zerfall in Chinonoxim, Anilin und Kohlensäure (21).

Polythymochinonoxim, $(C_{10}H_{13}NO_2)_n$, scheidet sich beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von Polythymochinon mit salzsaurem Hydroxylamin als körnig krystallinischer Niederschlag aus (1). Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 240° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung; bei schnellem Erhitzen verpufft es. Unlöslich in Wasser, löst es sich in Kalilauge und kalter, concentrirter Salzsäure; bei längerem Kochen mit Salzsäure zerfällt es zum Theil in die Componenten. Zinn und Salzsäure reduciren das Oxim zu Amidothymol.

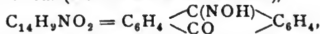
Polythymochinondioxim, $(C_{10}H_{14}N_2O_2)_n$, entsteht durch zweistündiges Erhitzen im Rohre auf 145° von 1 Thl. Polythymochinonoxim mit 1 Thl. Hydroxylaminchlorhydrat, ½ Thle. Soda und 5 Thln. absolutem Alkohol (1). — Weisses Pulver, das gegen 290° unter Zersetzung schmilzt. Unlöslich in Alkohol und Aceton; in Kalilauge schwerer, in Salzsäure leichter löslich als das Monoxim. Zinn und Salzsäure führen es in p-Diamidocymol über.

Dichinoyldioxim, $C_6H_4N_2O_4 + 2\cdot H_2O$, ist identisch mit Dinitrosoresorcin.

Tulodichinoyldioxim, $C_7H_6N_2O_4\cdot H_2O$, ist identisch mit Dinitrosoorcin.

Toludichinoyltetroxim, $CH_3C_6H(NOH)_4$, entsteht aus Dinitrosoorcin und festem Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade (11). Wird durch Einwirkung von Phenylcyanat, unter Abscheidung von Diphenylharnstoff, in das Anhydrid, $CH_3\cdot C_6H\begin{cases} N \\ N \end{cases}\!\!>O \;\; \begin{cases} N \\ N \end{cases}\!\!>O$ übergeführt (21).

Anthrachinonoxim (Monoisonitrosoontrachinon),



$$C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(NOH) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} C_6H_4,$$

entsteht beim Erhitzen von Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 180°. — Blassrotes Pulver. Sublimirt gegen 200° ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkohol mit braunrother, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe (4).

Phenantrenchinonoxim (Isonitrosophenanthrenchinon), $C_{14}H_9NO_2$ (4), entsteht sehr leicht aus Phenanthrenchinon und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade (22). — Feine, gelbe, bei 158° schmelzende Nadeln, die von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother, von Natronlauge mit grüner Farbe aufgenommen werden. Durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und etwas Salzsäure auf 180° entsteht eine Verbindung $C_{14}H_8N_2O$ (Schmp. 181°). Phenanthrenchinonoxim erleidet durch Einwirkung von Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid, Essigsäure-Anhydrid Umlagerungen; so erzeugt Salzsäure das Diphenimid; Schwefelsäure das Amid der Diphenylenketoncarbonsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 - CONH_2 \end{matrix}\!\!>CO \quad (13).$$

Phenanthrenchinondioxim, $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Gelbliche, mikroskopische Prismen. Schmp. 194° (19) (cf. 22). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff. Durch Lösen in heisser Natronlauge wird das schwer lösliche Natriumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen gewonnen. In Kalilauge löst sich das Dioxim auch in der Kälte leicht; in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Durch Eisessig und Acetanhydrid geht es über in

Diacetylphenanthrendioxim, $C_{18}H_{14}N_2O_4$, mikroskopische, schiefwinklige Krystalle vom Schmp, 184° (22)

Retistenchinonoxim, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, entsteht beim Digeriren von 1 Mol. Retistenchinon in alkoholischer und 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat nebst der äquivalenten Menge Soda in wässriger Lösung bei 30—40° (8). — Goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 128·5—129°. Wird durch alkoholische Salzsäure in die Generatoren gespalten.

Retenchinonoxim, $C_{18}H_{17}NO_2$, bildet goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 128·5° (9). Wird durch alkoholische Salzsäure leicht in die Componenten zerlegt.

III. Aldoxime.*)

Aldoxime (cf. dieses Hdw. V, pag. 496). Die Aldehyde verbinden sich, schon in der Kälte, beim Stehen mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin zu den »Aldoximen«. Zur Darstellung derselben wendet man 1 Mol. Hydroxylamin in Gestalt des Chlorhydrats an, das mit der äquivalenten Menge Soda versetzt ist. Das gebildete Aldoxim wird der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt (1, 2).

Die Aldoxime geben beim Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin ab; durch reducirende Agentien (Natriumamalgam) gehen sie in primäre Amine über (3, 4).

*) 1) Victor Meyer, Ber. 15, pag. 1526. 2) Petraczek, Ber. 15, pag. 2784. 3) H. Goldschmidt, Ber. 19, pag. 3232. 4) H. Goldschmidt, Ber. 20, pag. 729. 5) B. Lach, Ber. 17, pag. 571. 6) A. Janny, Ber. 15, pag. 2779. 7) J. Petraczek, Ber. 16, pag. 823. 8) A. Béhal, Bul. soc. chim. XLVII, pag. 163—165. 9) B. Westenberger, Ber. 16, pag. 2992. 10) E. Odernheimer, Ber. 16, pag. 2988. 11) S. Gabriel u. V. Meyer, Ber. 14, pag. 823 u. 2332. 12) Landsberg, Ann. Chem. 215, pag. 172. 13) B. Lach, Ber. 13, pag. 1780. 14) J. Petraczek, Ber. 16, pag. 823. 15) Raschig, Ber. 20, pag. 587. 16) v. Pechmann, Ber. 20, pag. 2539. 17) S. Gabriel, Ber. 15, pag. 3060 ff. 18) Ernst Beckmann, Ber. 20, pag. 2766. 19) S. Gabriel, Ber. 16, pag. 1997. 20) Derselbe u. M. Herzberg, Ber. 16, pag. 2000. 21) Richard Moehlau u. Carl Hoffmann, Ber. 20, pag. 1507. 22) B. Lach, Ber. 16, pag. 1780. 23) Ernst Bornemann, Ber. 19, pag. 1512. 24) Ferd. Tiemann u. Alfred Kees, Ber. 18, pag. 1961. 25) Ferd. Tiemann, Ber. 18, pag. 3484. 26) Alfred Einhorn, Ber. 18, pag. 3145 27) Gabriel, Ber. 16, pag. 517. 28) Victor Meyer u. Wittenberg, Ber. 16, pag. 505. 29) G. Ciamician u. P. Silber, Ber. 21, pag. 1628. 30) A. Pinner, Ber. 17, pag. 2001. 31) Nägeli, Ber. 16, pag. 499. 32) F. Münchmeyer, Ber. 20, pag. 507. 33) V. Meyer, Ber. 20, pag. 2005. 34) Th. Elkan, Ber. 19, pag. 3051. 35) C. Elbel, Ber. 19, pag. 2310. 37) Friedländer u. Lazarus, Ann. Chem. 229, pag. 234. 37) Tiemann u. Kees, Ber. 18, pag. 1662. 38) Ferd. Just, Ber. 20, pag. 1205. 39) Max Polonowsky, Ber. 21, pag. 182. 40) Alfred Biedermann, Ber. 19, pag. 1854. 41) S. Racine, Ann. Chem. 239, pag. 78 ff. 42) Ernst Beckmann, Ber. 22, pag. 429. 43) Rob. Behrend u. Karl Leuchs, Ber. 22, pag. 617. 44) E. Beckmann, Ber. 22, pag. 515. 45) cf. V. Meyer u. K. Anwers, Ber. 22, pag. 564. 46) H. Goldschmidt u. Schulthers, Ber. 22, pag. 3105. 47) Br. Lachowicz, Ber. 22, pag. 2888. 48) Beckmann, Ber. 22, pag. 1589. 49) Beckmann, Ber. 22, pag. 1534.

Acetylchlorid greift die Aldoxime unter Entwicklung von Salzsäure heftig an. Acetanhydrid erzeugt aus ihnen in der Mehrzahl der Fälle Nitrile (5). Mit Phenylhydrazin reagiren die Aldoxime (ebenso wie die Ketoxime) unter Abspaltung von Hydroxylamin und Bildung der entsprechenden Hydrazinverbindungen der ursprünglichen Aldehyde (resp. Ketone) (38, 39).

Die Constitution der Aldoxime ist nicht sicher aufgeklärt; wahrscheinlich ist dieselbe entsprechend der der Acetoxime (s. dort) (6, 11, 12, 15, 16).

Aethylaldoxim, C_2H_5NO, entsteht beim Vermischen einer wässrigen Aldehydlösung mit verdünnter Hydroxylaminlösung (1, 2). Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Hydroxylamin (7). — Wasserhelle Flüssigkeit, in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Siedep. 114 bis 115°. Riecht nach Aldehyd. Geht durch Na_2Hg in Aethylamin über (4). — Durch Einwirkung von unterchloriger Säure bildet sich

Aethylaldoximunterchlorigsäureester, $CH_3—CH=NOCl$, als farblose, heftig riechende, leicht zersetzliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzt (21).

Propylaldoxim, C_3H_7NO. Siedep. 130—132°. Nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar (2, 46).

Isobutylaldoxim, C_4H_9NO. Siedep. 139°. Nicht mischbar mit Wasser, doch ziemlich leicht darin löslich (2). Wird durch Natriumamalgam in Isobutylamin übergeführt (4).

Isoamylaldoxim, $C_5H_{11}NO$. Farbloses Oel. Siedep. 160—162°. Leichter als Wasser (7).

Oenanthaldoxim, $C_7H_{15}NO$, aus Oenanthol und Hydroxylamin (9). Grosse Tafeln (aus Alkohol). Schmp. 50°, Siedep. 195° (corr.). Schwer in Wasser löslich. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rosa. Geht durch Na_2Hg in Heptylamin (4); durch Essigsäureanhydrid in Oenanthonitril über (5).

Silberverbindung, $(C_7H_{15}NO)_2AgNO_3$, durch Fällung der alkoholischen Lösung des Aldoxims mit Silbernitrat. Weiss; in Wasser leicht löslich.

Aethylester, $C_7H_{14}NOC_2H_5$. Darstellung: 4 Grm. Aldoxim, 0·7 Grm. Natrium in Alkohol und 4·7 Grm. Jodäthyl werden unter Rückfluss zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Man destillirt den Alkohol ab, setzt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Oel. Siedep. 185—187°.

Caprylaldoxim, $C_8H_{17}NO$ (8).

Darstellung. 5 Grm. Caprylaldehyd werden in 60 Ccm. 90§ Alkohol gelöst und in einen Kolben gegeben, in dem 5 Grm. salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser gelöst sich befinden; zu der Mischung giebt man 5 Grm. Natriumbicarbonat und kocht 12 Stunden am Rückflusskühler.

Flüssig, Siedep. 121—123°. Geruch aromatisch, unangenehm haftend.

Furfuraldoxim, $C_5H_5NO_2$.

Darstellung: Furfurol wird mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda stehen gelassen. Das Product wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet (10).

Lange, glänzende, dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmp. 45—46°; nach mehrmaligem Schmelzen, nach dem Erhitzen mit Salzsäure und mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 89°, während alle andern Eigenschaften unverändert bleiben (cf. 4). Dasselbe zeigt sich, wenn man das Aldoxim in Natron löst, durch Essigsäure wieder abscheidet und umkrystallisirt. — Schwer löslich in kaltem Wasser. Siedet fast ohne Zersetzung bei 201—208°. Durch Oxydationsmittel wird es völlig zerstört, zum Theil unter Bildung von Blausäure; dagegen ist es sehr beständig gegen Reductionsmittel.

Da das Furfuraldoxim selbst bei 140—160° gegen salzsaures Hydroxylamin beständig ist, glaubt ODERNHEIMER, dass es ein an 2 Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom enthalte (N(OH) = CH — C = CH — CH — CH)O. Bildet mit Phenylcyanat das

Carbanilidofurfuraldoxim, $C_4H_3O \cdot CHNO \cdot CONH \cdot C_6H_5$. Nadeln. Schmp. 138° (46).

Chlorhydrat, $C_5H_5NO_2HCl$. Darstellung: Man leitet in die ätherische Lösung des Aldoxims Salzsäuregas. Weisses Krystallpulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert an der Luft ziemlich leicht Salzsäure.

Natriumsalz, $C_5H_4NaNO_2 + 3H_2O$. Darstellung: durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Furfuraldoxims mit Natriumalkoholat. Weisse Schuppen. Seine Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge; mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrote Färbung.

Aethylester, $C_5H_4NO \cdot OC_2H_5$, bildet eine farblose Flüssigkeit.

Das Furfuraldoxim bildet mit Anilin, Toluidin etc. bei Gegenwart einer Säure eine intensiv rothe, bläulich schimmernde Lösung. — Na_2Hg führt es in Furfurylamin über (4).

Benzyladoxim (Benzaldoxim, α-Benzaldoxim), (42, 43) C_7H_7NO.

Darstellung: 1. Reines Bittermandelöl wird in wässrige, salzsaure Hydroxylaminlösung gegossen und soviel Alkohol zugefügt, dass eine klare Lösung entsteht. Das Gefäss wird, um Oxydation zu vermeiden, mit Kohlensäure gefüllt. Nach 24 Stunden wird mit Aether extrahirt, dieser abgedampft und das restirende Oel im Vacuum getrocknet (2). 2. Thiobenzaldehyd wird unter denselben Bedingungen in mässiger Wärme mit Hydroxylamin behandelt. Die Umsetzung tritt nach folgender Gleichung ein: $C_6H_5CSH + NH_2OH = H_2S + C_6H_5 - CH(NOH)$ (13).

3. 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin werden mit 1 Mol. Hydrobenzamid in einem Mörser innig gemischt. Die pulvrige Masse erwärmt sich, wird halbflüssig, und die Reaction ist in 10—15 Minuten beendet. Man wäscht mit kaltem Wasser, wobei sich das Benzaldoxim als schweres, geruchloses Oel abscheidet: $3HO \cdot NH_2 \cdot HCl + (C_6H_5 \cdot CH)_3N_2 = 2NH_4Cl + 3C_7H_7 + HCl$ (47).

Das Benzylaldoxim siedet unter geringer Zersetzung bei 200°. Oberhalb 220° geht es in Benzamid, Benzoësäure und benzoësaures Ammonium über. Durch Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in die Componenten. — Natriumamalgam reducirt es, in essigsaurer Lösung, zu Benzylamin.

Mit Natriumbisulfit vereinigt es sich zu der Verbindung $C_6H_5CH(SO_3Na) \cdot NH(SO_3Na) + 3H_2O$, die beim Erwärmen mit verdünnten Säuren quantitativ in Benzaldehyd, Natriumsulfat, schweflige Säure und Ammoniak zerfällt (16).

Behandelt man Benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid und destillirt später das Produkt, so erhält man Benzonitril (5).

Mit Phenylcyanat bildet Benzaldoxim

Carbanilidobenzaldoxim, $C_6H_5 \cdot CHNOCONH \cdot C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmp. 135—136°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich in Kohlendioxyd, Diphenylharnstoff und Benzonitril. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Benzaldoxim und Phenylcarbaminsäureäthylester; mit wässrigem Kali in Benzaldoxim und Anilin (46).

Durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung entstehen Azobenzenylhyperoxyd, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, Dibenzenylazoxim, Benzaldehyd und Benzoësäure. Durch Oxydation mit salpetriger Säure wird zunächst ebenfalls Azobenzenylhyperoxyd, dann ein um 2 H-Atome ärmerer Körper vom Schmp. 114—115° erhalten Durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht aus Azobenzenyl. hyperoxyd (Schmp. 105°) wieder Benzaldoxim (48).

Natriumsalz, $C_7H_6NaNO + H_2O$, bildet weisse, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. In den Lösungen der Salze schwerer Metalle ruft es charakteristische Niederschläge hervor (7, 42).

Chlorhydrat, $C_7H_7NO \cdot HCl$. Weisse, fettglänzende Schuppen.

Methylester, $C_6H_5CH = N - OCH_3$. Farbloses, leichtes Oel von angenehmem Fruchtgeruch. Siedep. 190—192°. Wird durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt in Benzaldehyd und Methylhydroxylamin CH_3NH_2O.

Aethylester, $C_9H_{11}NO$. Aetherisch riechendes Oel vom Siedep. 207—209°. Zerfällt mit Salzsäure wie der Methylester, doch weniger glatt. Durch fünfstündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 100° entstehen Chloräthyl, Benzoësäure und Salmiak (42).

Propylester $C_{10}H_{13}NO$. Siedep. 225—226°.

Isobutylester, $C_{11}H_{15}NO$. Siedep. 237—239°.

Allylester, $C_{10}H_{11}NO$. Höchst unangenehm riechendes Oel, das sich nach und nach gelb färbt.

Benzylester, $C_6H_5CHNOC_7H_7$ (42). Oel. Zerfällt durch concentrirte wässrige Salzsäure bei 140° in Benzylchlorid, Benzoësäure und Salmiak, bei kurzem Erwärmen mit alkoholisch-wässriger Salzsäure in Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin. Aus diesen Spaltungsproducten kann der Ester regenerirt werden (44, 45). Liefert mit Jodwasserstoff Benzaldehyd, Benzyljodid Jodammonium und Jod (49).

Isobenzylaldoxim (Isobenzaldoxim), C_7H_7NO (18), entsteht 1. wenn man Benzaldoxim mit Eisschwefelsäure zusammenbringt und die eben verflüssigte, noch klare Mischung auf Eis giesst. Man extrahirt mit Aether, dem man die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzieht; 2. wenn man in die ätherische Lösung des gewöhnlichen Oxims Salzsäure einleitet (42). — Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 128—130° schmelzen; nach einigem Verweilen bei dieser Temperatur erstarrt die Substanz beim Abkühlen, schmilzt dann aber viel niedriger.

Durch Erwärmen, sowie durch Behandeln mit Säure wird das Isobenzaldoxim in Benzaldoxim zurückverwandelt.

Liefert beim Behandeln mit Ferricyankalium, wie mit salpetriger Säure dieselben Produkte wie das gewöhnliche Aldoxim (45).

Phenylcyanat führt es über in

Carbanilidoisobenzaldoxim, $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Kleine, durchsichtige Täfelchen. Schmp. 94° unter Gasentwicklung. Wird in der Kälte durch sehr verdünnte Natronlauge in Diphenylharnstoff, Anilin und Isobenzaldoxim gespalten. Chlorwasserstoff führt es leicht in das isomere Carbanilidobenzaldoxim über (46).

Benzylester, $C_6H_5CHNOC_7H_7$ (42, 43). Watteähnliche Nädelchen. Schmp. 81—82°. Zerfällt durch wässrige Salzsäure in der Wärme leichter und glatter als das α-Oxim in Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin. Aus diesen Spaltungsproducten kann der Ester regenerirt werden. Liefert mit Jodwasserstoff Benzaldehyd, Jod und Benzylamin (49).

Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$, Krystalle. Schmp. 146—148° (45).

o-Nitrobenzylaldoxim (o-Nitrobenzaldoxim, Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol), $C_6H_4(NO_2)CH_2NO$ (11, 17), entsteht 1. aus o-Nitrobenzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin; 2. durch Einwirkung von Salpetrigester und concentrirter Salzsäure auf o-Amido-p-nitrophenylessigsäure.

Darstellung: Man übergiesst o-Nitrobenzaldehyd mit etwas mehr als 2 Mol. Natronlauge, fügt 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin hinzu und fällt mit Salzsäure. — Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heissem Ligroïn und Schwefelkohlenstoff; löst sich in Alkalien. Es besitzt einen süssen, stechenden Geschmack.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° zerfällt es in Ammoniak und Nitrobenzoësäure.

Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure sowie durch Kaliumpermanganat geht es in o-Nitrobenzaldehyd über. Beim Kochen mit einer Lösung von Ferrisulfat wird es nach folgender Gleichung oxydirt: $2C_7H_6N_2O_3 + O_2 = 2C_7H_5(NO_2)O + NO_2 + H_2O$ (11). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zerfällt es in Wasser und o-Nitrobenzonitril.

Methylester $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NO \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von 2 Thln. o-Nitrobenzaldoxim mit 1·2 Thln. Kalilauge, 2·5 Thln. Methylalkohol und 8 Thln. Jodmethyl auf 100° (11). Das Product wird mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Silberglänzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln. Schmp. 58°. Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkalien. Kaliumpermanganat oxydirt den Ester zu o-Nitrobenzoësäure (17). Rauchende Salzsäure erzeugt bei 150° Methylchlorid, Ammoniak und o-Nitrobenzoësäure.

Brom-o-Nitrobenzaldoxim, $C_7H_5BrN_2O_3$, entsteht beim Eintragen von Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid in 10 Thle. erhitzte Bromwasserstoffsäure (11). — Feine, bei 151 bis 153° schmelzende Nadeln.

Nitosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid, $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2 \cdot C_6H_3(NO_2)$. CHNOH; $(CH_2:NO_2:N_2Cl = 1:2:4)$. Darstellung: Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroamidophenylessigsäure in 12 Thln. kalter, concentrirter Salzsäure setzt man Isoamylnitrit; alsdann fügt man nach dem Umschütteln 18 Thle. eines Gemisches von 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. Salzsäure hinzu, worauf man 25 Thle. mit Salzsäure geschüttelten Aether zusetzt, bis die anfänglich sich bildenden zwei Schichten wieder verschwinden. Nach einiger Zeit setzt sich das Diazochlorid in roten Nadeln ab, die mit Aetheralkohol gewaschen werden. — Verändert sich beim Erhitzen auf 60—80° nicht; explodirt jedoch bei höherer Temperatur.

Erwärmt man o-Nitrobenzaldoxim mit starkem Schwefelammonium, so geht es über in

o-Amidobenzaldoxim (11), $C_7H_8N_2O$. Flache, glänzende Nadeln. Schmp. 132—133°. Sublimirt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Eisenchloridlösung führt es in o-Amidobenzaldehyd über. Leicht löslich in Säuren und Alkalien, sowie in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; schwer in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin.

Methylester, $C_8H_{10}N_2O$ entsteht aus dem vorigen beim Erwärmen mit Kalilauge Methylalkohol und Jodmethyl auf 100° (11). Gelbliches Oel. — Das Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$, bildet schief abgestumpfte Prismen oder rhomboëderartige Krystalle, die in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Acetylderivat, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, entsteht aus dem Ester und Essigsäureanhydrid und bildet bei 109° schmelzende, in Säure und Alkalien unlösliche, flache, rectanguläre Säulen.

Diacetylderivat des o-Amidobenzaldoxims, $C_{11}H_{12}N_2O_3$, entsteht beim Erwärmen des Amidoaldoxims mit Essigsäureanhydrid und bildet breite, schief abgestumpfte Nadeln (aus Wasser). Schmp. 127·5—128·5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; schwer in Ligroin, kaltem Wasser, Säuren und Alkalien.

m-Nitrobenzylaldoxim (m-Nitrobenzaldoxim), $C_7H_6N_2O_3 = mC_6H_4(NO_2)CH_2NO$, entsteht 1. aus m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (17); 2. durch Einwirkung von Salpetrigester und concentrirter Sälzsäure auf m-Amido-p-nitrophenylessigsäure (11); 3. beim Erwärmen von m-Dinitrostyrol mit Schwefelsäure (36). — Lange, flache Nadeln. Schmp. 118—119°. Schwer löslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff. — Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt es in m-Nitrobenzaldehyd über. — Durch Pphosphorpentachlorid geht es unter stürmischer Reaction in m-Mononitrobenzonitril über.

Natriumsalz, $C_7H_5NaN_2O_3 + 2H_2O$ ist ohne Zersetzung nicht zu entwässern. Zersetzt sich unter schwachem Verpuffen bei 140—150°.

Methylester, $C_7H_5N_2O_3CH_3$, entsteht beim Erwärmen von m-Nitrobenzaldoxim mit Kalilauge, Methylalkohol und Jodmethyl im Rohre auf 100°. Das Product wird, nachdem auf dem Wasserbade das überschüssige Jodmethyl und Methylalkohol verjagt ist, nach Entfärbung mit Natriumsulfid mit Wasserdämpfen destillirt. — Farblose, flache Nadeln. Schmp. 63—63·5°. Zerfällt, mit Salzsäure auf 160—170° erhitzt, in Chloroform, Ammoniak und m-Nitrobenzoësäure. Unlöslich in Alkalien. Der Ester ist isomer mit dem aus m-Nitroacetophenon und Hydroxylamin entstehenden Körper $C_6H_4(NO_2)\cdot C(NOH)\cdot CH_3$.

Das Nitrobenzaldoxim geht durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak über in

m-Amidobenzylaldoxim, $C_6H_4(NH_2)CHNOH$ (19). Feine, verfilzte weisse Nadeln (aus Benzol). Schmp. 88°. In Säuren und Alkalien löslich.

Das Chloroplatinat, $[C_6H_4(NH_2)CH\cdot NOH]_2PtH_2Cl_6$, bildet orange, sehr zersetzliche Tafeln.

p-Nitrobenzylaldoxim, p-$C_7H_6N_2O_3$ (20), entsteht 1. aus p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, 2. durch Erhitzen von Dinitrostyrol mit concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser. Dabei entsteht primär Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (P. Friedländer).

Lange Nadeln. Schmp. 128·5°. Wenig löslich in Wasser, Benzol und Petroläther; leicht in Alkohol, Eisessig und Aether. Salzsäure zerlegt es in die Componenten. Durch Schwefelammonium geht es über in

p-Amidobenzylaldoxim, $C_6H_4(NH_2)CH(NOH)$. Platte, gelbe Krystalle. Schmp. 124°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und fixen Alkalien. In saurer Lösung entsteht bald ein Gemenge von p-Amidobenzaldehyd und p-Amidobenzaldoximsalz, das sich in Form rother Gallerte oder rother, blauschillernder Nadeln ausscheidet.

p-Acetamidobenzaldoxim, $C_6H_4(NHC_2H_3O)CH_2NO$, entsteht aus p-Acetamidobenzaldehyd und Hydroxylamin. — Weisse Blättchen. Schmp. 205 bis 206°.

p-Dimethylamidobenzaldoxim, $C_9H_{12}N_2O$, entsteht aus p-Dimethylamidobenzaldehyd, Hydroxylaminchlorhydrat und Soda. Braune Blättchen. Schmp. 144°.

Salicylaldoxim, $C_6H_4(OH)CH(NOH)$ (22). Schmp. 57°. Nicht unzersetzt destillirbar. Wenig löslich in Wasser; nicht in Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit letzterer tritt Zerlegung in die Componenten ein. Mit Phenylcyanat entsteht

Dicarbanilidosalicylaldoxim, $C_6H_4\begin{matrix}CHNO\cdot CONH\cdot C_6H_5\\OCONH\cdot C_6H_5\end{matrix}$, in kleinen, farblosen Schüppchen (aus Benzol) vom Schmp. 115° (46).

Chlorhydrat, $C_7H_7NO_2\cdot HCl$, fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aldoxims als weisse Masse aus. Sehr hygroskopisch; zerfällt durch Wasser in seine Bestandtheile.

Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CH(NONa) + 3H_2O$, erhält man durch Kochen einer Lösung von Natrium (0·33 Grm.) in absolutem Alkohol (7 Cbcm.) mit dem Aldoxim (2 Grm.) am Rückflusskühler. Gelbe, perlmutterglänzende Schüppchen, die sich an der Luft rasch violett färben und zersetzen. Seine Lösung giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat eine weisse; mit Cobaltnitrat eine braune, mit Eisenchlorid eine braunviolette Fällung.

Methylester, $C_6H_4(OCH_3)CH(NOCH_3)$, durch Erwärmen des Aldoxims mit Natriummethylat und Jodmethyl unter Rückfluss. Gelbliches, aromatisch riechendes Oel.

Aethylester, $C_6H_4(OC_2H_5)CH(NOC_2H_5)$. Darstellung und Eigenschaften wie der Methylester.

Durch längeres Kochen mit Essigsäure-Anhydrid geht Salicylaldoxim über in Acetyl-o-oxybenzonitril, $C_6H_4(OC_2H_3O)_{[1]}CN_{[2]}$ Siedep. 252° (5). Durch Reduction wird es in Salicylamin $C_6H_4<^{OH}_{CH_2NH_2}$ übergeführt (4).

Helicinaldoxim, $C_{13}H_{17}NO_7 + H_2O$, aus Helicin und Hydroxylamin. — Feine Nadeln. Schmp. 190°. Unlöslich in Aether. Wird durch Emulsion in Glykose und Salicylaldoxim gespalten (37).

p-Oxybenzylaldoxim, $C_7H_7NO_2$. Weisse geruchlose Nädelchen. Schmelzpunkt 65°. Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid über in Acetyl-p-oxybenzonitril, $C_6H_4(OC_2H_3O)_{[1]}CN_{[4]}$. Weisse Nadeln. Schmp. 57°; Siedep. 265° bis 266° (5).

Natriumsalz, $C_6H_4(ONa)CH(NONa) + 3H_2O$, ist luftbeständiger als das der o-Verbindung.

Anisaldoxim, $C_8H_9NO_2$ (Methylester des vorigen) entsteht aus Anisaldehyd und Hydroxylamin. Weisse Blättchen. Schmp. 45°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bildet mit Phenylisocyanat

Carbanilidoanisaldoxim, $C_6H_4<^{OCH_3}_{CHNOCO \cdot NH \cdot C_6H_5}$, in langen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 82° (46).

Vanillinaldoxim, $C_8H_9NO_3$, entsteht aus Vanillin und Hydroxylamin. Schmp. 117° (22).

Cuminaldoxim, $C_{10}H_{13}NO$, entsteht aus Cuminol und Hydroxylamin. Schmp. 52°. Siedet nicht unzersetzt. Schwer löslich in Wasser.

Zimmtaldoxim, (23) (Phenylacrylaldoxim), $C_9H_9NO = C_6H_5CH:CH \cdot CH:NOH$.

Darstellung: Eine alkoholische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) wird mit äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda versetzt und 12 Stunden in Verschlussflaschen bei mässiger Temperatur (30°—50°) digerirt. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, das ausgeschiedene, schnell erstarrende Oel mit Alkalilauge aufgenommen, mit Wasser verdünnt, filtrirt, und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Das Mandelsäurenitril spaltet sich zuerst in Blausäure und Zimmtaldehyd und hierauf wirkt dann das Hydroxylamin.

Aeusserst feine seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Ligroin nahezu unlöslich sind. Schmp. 134°—136°. In der Wärme wird FEHLING'sche Lösung von einer Auflösung des Aldoxims in Alkalilauge reducirt; beim Kochen der Mischung spaltet sich Zimmtaldehyd ab.

Benzoylzimmtaldoxim (Benzoylphenylacrylaldoxim), $C_6H_5CH = CH - CH(= NOCOC_6H_5)$, entsteht durch Auflösen von Zimmtaldoxim in Benzoylchlorid. Weisse Nadeln. Schmp. 123° bis 125°.

Gluco-o-cumaraldoxim, $C_6H_4(O\overset{1}{C_6}H_{11}O_5)(CH = \overset{2}{C}H - CH - NOH)$, $+ 2H_2O$, entsteht aus Gluco-o-cumaraldehyd und Hydroxylamin (24). Lange, weisse Nadeln. Schmp. 230°. Unlöslich in Aether.

Glucoferulaaldoxim, $C_6H_3(CH = \overset{1}{C}H - CH = NOH)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C_6}H_{11}O_5)$, wird aus Glucoferulaaldehyd und Hydroxylamin gewonnen (25). Weisse Nadeln. Schmp. 163°.

Thiophenaldoxim, $C_5H_5NOS = C_4H_3SCH:NOH$ (40), entsteht durch einstündiges Kochen von 1 Mol. Thiophenaldehyd mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Aetznatron in Alkohol. — Lange, weisse Nadeln. Schmp. 128°.

Apiolaldoxim, $C_{10}H_{10}O_4 \cdot NOH$ (29), wird dargestellt aus Apiolaldehyd und Hydroxylamin. Lange, weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 160—161°.

Schwer löslich in kaltem Wasser. Bildet mit Essigsäure-Anhydrid eine Acetyl verbindung, die grosse, glasglänzende, bei 129° schmelzende Krystalle darstellt.

Trimethylchinolinaldoxim, Schmp. 203° (26).

Ebenso wie die Aldehyde RCOH sich mit einem Molekül Hydroxylamin verbinden, vereinigen sich die Dialdehyde $R(COH)_2$ mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu gut krystallisirenden Verbindungen. —

Das Anfangsglied dieser Reihe, das (cf. dieses Hdw. Art. Ketone).

Glyoxim, $C_2H_4N_2O_2 = OH \cdot N = CH - CH = NOH$, entsteht bei eintägigem Stehen eines Gemisches von 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin (28); sowie auch bei gelindem Erwärmen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Trichlormilchsäure und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin unter stetem Zusatz von Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction (30).

Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmp. 178°. Leicht sublimirbar. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Beim Erwärmen mit Essigsäure-Anhydrid bildet es zuerst ein Diacetat, dann Cyan.

Silbersalz, $Ag.C_2H_3N_2O_2$, fällt beim Vermischen von Glyoxim mit Silbernitrat und Ammoniak.

Diacetat, $C_6H_8N_2O_4 = C_2H_2N_2(OC_2H_3O)_2$ (5), Schmp. 120°. Entwickelt bei längerem Kochen mit Essigsäure-Anhydrid, Cyan: $C_2H_2N_2(C_2H_3O_2)_2 = (CN)_2 + 2C_2H_3O \cdot OH$.

Chlorglyoxim, $C_2H_3ClN_2O_2 = OH \cdot N = ClC - CH = NOH$, entsteht aus Chloral und Hydroxylamin (31). — Glänzende, prismatische Nadeln, die nach einiger Zeit matt werden. Schmp. 151°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

o-Phtalaldoxim, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = NOH \\ \diagdown CH = NOH\end{matrix}$ (32).

Darstellung: 1 Mol. Phtalaldehyd wird mit 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 4 Mol. Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach theilweiser Vertreibung des Alkohols wird das Aldoxim durch Wasser ausgefällt. Kleine Nadeln; Schmp. 245°.

Isophtalaldoxim, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = NOH \\ \diagdown CH = NOH\end{matrix}$ (32), entsteht momentan und unter starker Erwärmung beim Eintragen von Isophtalaldehyd in concentrirte, wässrige Hydroxylaminlösung (33). Nadeln (aus heissem Wasser) (33); glänzende weisse Blättchen (aus heissem Alkohol) (32). Schmp. 211°—212° (32); 180° (33). — Wird durch Acetylchlorid in der Kälte in m-Dicyanbenzol, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CN\end{matrix}$ (Schmp. 151—152°), verwandelt.

Methylester, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = NOCH_3 \\ \diagdown CH = NOCH_3\end{matrix}$ (32), bildet farblose Nadeln vom Schmp. 77°.

Aethylester, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = NOC_2H_5 \\ \diagdown CH = NOC_2H_5\end{matrix}$ (32), bildet kleine bei 165° schmelzende Nadeln.

Terephtalaldoxim, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH = NOH \\ \diagdown CH = NOH\end{matrix}$, wird aus Terephtalaldehyd und Hydroxylamin bereitet. Schmp. 200° (9). Bildet mit Acetylchlorid den

Acetylester, $C_6H_4(CHN - OC_2H_3O)_2$. Weisse Krystalle. Schmp. 155° (9).

Aethylester, $C_6H_4(CHN - OC_2H_5)_2$. Farblose Krystalle. Schmp. 55° (9).

Genau in derselben Weise wie die Aldehyde verbinden sich auch Säuren, welche die Aldehydgruppe (COH) enthalten, mit Hydroxylamin zu Aldoximsäuren.

o-Aldoximphenoxyessigsäure (34), $C_6H_4(CH = N\overset{1}{O}H) - (O - CH_2 \cdot \overset{2}{C}OOH)$ entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Aldehydophenoxyessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Weisse Blättchen. Schmp. 138°.

Sie, wie die meisten ihrer Salze sind leicht löslich. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung (1:50) erzeugen Erdalkalimetallsalze, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Kupfersulfat keinen Niederschlag; Bleiacetat eine Trübung; Silbernitrat eine weisse Fällung.

m-Aldoximphenoxyessigsäure (34), $C_6H_4(CH\overset{1}{N}OH)(OCH_2\overset{3}{C}OOH)$, bildet grosse undurchsichtige Spiesse. Schmp. 145°. Etwas schwerer in kaltem Wasser löslich als die vorige. Von den Salzen sind die Alkali- und Erdalkalimetallsalze leicht löslich; das blaugrüne Kupfer-, das braune Eisen-, das weisse Silbersalz schwer löslich.

p-Aldoximphenoxyessigsäure (34), $C_6H_4(C\overset{1}{H}NOH)(OCH_2\overset{4}{C}OOH)$, bildet feine bei 168° schmelzende Nadeln.

o-Aldoximsalicylsäure (35), $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ OH\\ C{<}\begin{array}{l}NOH\\ H\end{array}\end{array}\right.$, entsteht aus o-Aldehydosalicylsäure und Hydroxylamin. Gelbliche Nädelchen. Schmp. 193°.

p-Aldoximsalicylsäure (35), $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ OH\\ \underset{H}{\underset{|}{C}}=NOH\end{array}\right. + H_2O$. Schmp. 179°.

Aldoximphtalsäure, $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot OH$ (41) scheidet sich in farblosen Nadeln ab beim Vermischen von Hydroxylaminchlorhydrat und Phtalaldehydsäure in Wasser. Schmp. 120° unter Zersetzung zu Phtalimid.

Salze: $C_8H_6O_3NAg$ verpufft beim Erhitzen. — $(C_8H_6NO_3)_2Ca$ ist krystallinisch.

Normethylnitroopianoximsäure (36), $C_6H(\overset{6}{N}O_2)(O\overset{4}{C}H_3)(O\overset{3}{H})(CO\overset{2}{O}H)(C\overset{1}{H}{:}NOH)$ entsteht beim Mischen einer siedenden Lösung von Normethylnitroopiansäure in der 40fachen Menge Wasser mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat. — Gelbe, glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen bräunen und bei 252° völlig zersetzen. Die Verbindung reducirt schwach FEHLING'sche Lösung und löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. —

Ketoxime*) sind Verbindungen von Ketonen mit Hydroxylamin. Dieselben sind bereits bei den einzelnen Ketonen besprochen; hier seien daher nur die neueren Beobachtungen über die Benziloxime nachgetragen:

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime und drei isomere Dioxime. Diese Isomere sind in ihren Derivaten verschieden, verhalten sich aber in ihren Reactionen durchaus gleich, wodurch V. MEYER dazu geführt ist, die Verschiedenheit derselben durch abweichende Configuration bei gleicher Structur zu erklären. (cf. die angezogene Litteratur.)

*) 1) KARL AUWERS u. VICTOR MEYER, Ber. 22, pag. 537. 2) V. MEYER u. WITTENBERG, Ber. 16, pag. 503. 3) V. MEYER u. OELKERS, Ber. 21, pag. 1304. 4) E. BECKMANN, Ber. 22, pag. 517. 5) N. POLONOWSKA, Ber. 21, pag. 488. 6) E. BRAUN, Ber. 22, pag. 557. 7) V. MEYER u. BRAUN, Ber. 21, pag. 1271. 8) KARL AUWERS u. V. MEYER, Ber. 22, pag. 709. 9) V. MEYER u. GOLDSCHMIDT, Ber. 16, pag. 1616. 10) AUWERS u. V. MEYER, Ber. 21, pag. 793. 11) GOLDSCHMIDT, Ber. 16, pag. 2177. 12) AUWERS u. V. MEYER, Ber. 21, pag. 806. 13) E. GÜNTHER, Ber. 21, pag. 517. 14) V. MEYER u. AUWERS, Ber. 22, pag. 714. 15) RICHARD STIERLIN, Ber. 22, pag. 377. 16) GOLDSCHMIDT u. STRAUSS, Ber. 22, pag. 3110. 17) K. AUWERS u. DITTRICH, Ber. 22, pag. 1998. 18) ERNST GÜNTHER, Ann. Chem. 252. pag. 44 ff.

α-Benzilmonoxim, $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5C(NOH)CO \cdot C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil (1, 2); sowie beim Uebergiessen von abgekühltem Natriumaethylat mit einem Gemisch von Desoxybenzoïn und Isoamylnitrit und zweitägigem Stehen des Gemenges (3).

Darstellung (1). Man löst zehn Theile Benzil in etwa der 30 fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, lässt erkalten und fügt ein Gemisch von 3½ Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Theilen Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Das Gemisch bleibt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr abscheidet. Darauf giesst man in viel Wasser, filtrirt von dem nicht angegriffenen Benzil ab und säuert an. Es scheidet sich eine ölige Emulsion aus, die an einem kühlen Orte zu einem Gemenge mikroskopischer Blättchen und Nädelchen erstarrt. Dasselbe ist ein Gemenge von α- und γ-Monoxim. Die Trennung beider wird durch verdünnten Alkohol, in dem das α-Oxim schwerer löslich ist, oder besser durch Benzol, in dem das α-Oxim wenig löslich ist, bewirkt.

Perlmutterglänzende, vierseitige Blättchen (aus heissem, verdünntem Alkohol); lange, zugespitzte Blättchen, (aus heissem Benzol). Schmp. 137°—138°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff; sehr wenig in Ligroïn. In verdünnten Alkalien löst das Oxim sich leicht mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. In concentrirten Alkalien sind die Alkalisalze des Oxims nicht löslich.

Liefert durch Reduction mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure Diphenyloxäthylamin, $C_6H_5CH(NH_2)CH(OH)C_6H_5$ (5); mit Zinnchlorür und Salzsäure α-Amidoketon (?), $C_6H_5COCH(NH_2)C_6H_5$ (6); durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Natron) Tetraphenylaldin, $C_4(C_6H_5)_4N_2$ (7).

Durch Erhitzen mit absolutem Alkohol im Rohre auf 100° geht das α-Oxim in γ-Oxim über; desgleichen, wenn das Oxim in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst, mit Chlorwasserstoff gesättigt und sich selbst überlassen wird. (Beckmann). Durch achtstündiges Erhitzen mit concentrirter, wässriger Salzsäure wird das Oxim gespalten; es entstehen Benzil und Hydroxylaminchlorhydrat, neben wenig Benzoësäure und Ammoniak.

Durch Einwirkung von 1 Thl. α-Monoxim mit 2 Thln. Hydroxylaminchlorhydrat und 4 Thln. Aetznatron in Wasser bei Zimmertemperatur entsteht α-Benzildioxim.

Das α-Oxim ist optisch inactiv. Essigsäureanhydrid erzeugt

α-Acetylbenzilmonoxim, $C_{16}H_{13}NO_3$. Breite, flache Prismen vom Schmp. 61°—62°. Geht bei gelindem Erwärmen — etwa auf 40° — oder durch längeres Stehen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperarur in α-Benzilmonoxim über.

Liefert mit Phenylcyanat

Carbanilido-α-Benzilmonoxim, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ | \\ C_6H_5 \cdot C{:}NOCONH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, kleine glänzende Prismen vom Schmp. 144°, die bei gelindem Erwärmen mit ganz verdünnten Alkalien sofort in Anilin und α-Monoxim gespalten werden (16).

Benzylchlorid erzeugt einen schön krystallisirenden Benzylester, $C_6H_5C(NO \cdot C_7H_7)COC_6H_5$, der beim Erwärmen mit Jodwasserstoff Benzyljodid abspaltet (17).

γ-Benzilmonoxim (8), $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NOH)C_6H_5$ (1), krystallisirt aus Benzol in glänzenden, derben Prismen oder Nadeln mit ½ Mol. Krystallbenzol; Schmp. gegen 70°. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Verlust des Benzols und schmelzen dann bei 113—114°. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich das γ-Oxim zunächst

als Oel aus, welches allmählich zu einem Haufwerke feiner, weisser Nädelchen oder zu derben Krystallen erstarrt. Letztere schmelzen sogleich bei 113°; erstere zunächst bei 90—95°, doch lässt sich der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht auf 113° erhöhen. (cf. 4).

Darstellung (1). Man digerirt eine mässig concentrirte alkoholisch wässrige Lösung von Benzil mit etwas weniger als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser ein in Alkalien nahezu völlig lösliches Oel abscheidet; giesst in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt, säuert an und lässt das ausgeschiedene Oel allmählich erstarren.

Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn. Concentrirte wässrige Salzsäure unter den oben angeführten Bedingungen spaltet in Benzil, Hydroxylaminchlorhydrat neben wenig Benzoësäure und Ammoniak.

Liefert mit Phenylcyanat

Carbanilido-γ-Benzylmonoxim, $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ C_6H_5 \cdot CNOCONH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + \frac{1}{2}C_6H_6$, (aus Benzol); glänzende Nadeln vom Schmp. 143°. Wird durch Alkalien leicht in Anilin und γ-Oxim gespalten (16).

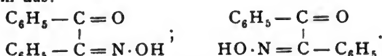
Benzylchlorid erzeugt einen schön krystallisirenden Benzylester, $C_6H_5C(NO \cdot C_7H_7)COC_6H_5$, der mit Jodwasserstoff Jodbenzyl abspaltet (17).

Lässt man das γ-Monoxim mit 2 Thln. Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung stehen, so bildet sich γ-Benzildioxim.

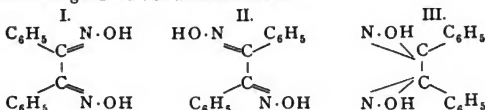
Auch das γ-Monoxim ist optisch inactiv. Durch Essigsäureanhydrid geht es über in

γ-Acetylbenzilmonoxim, $C_{16}H_{13}NO_3$. Schmp. 78—79°.

Die Isomerie der beiden Monoxime drücken AUWERS und V. MEYER durch folgende Formeln aus:



Benzildioxim (Diphenylglyoxim, Diphenylacetoximsäure), $C_{14}H_{12}N_2O_2$, ist in drei isomeren Modificationen bekannt, deren Constitution V. MEYER und AUWERS durch folgende Schemata ausdrücken.



I. α-Benzildioxim.

Darstellung. Eine Lösung von Benzildioxim in wenig Holzgeist wird mit trocknem, salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt (9). Alle zwei Stunden filtrirt man das gebildete α-Benzildioxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit Hydroxylaminchlorhydrat. Im Filtrat befindet sich β-Benzildioxim neben etwas Monoxim. Letzteres wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Auflösen in Natronlauge und fractionirte Fällung mit Säuren fortgeschafft und das Gemisch von α und β-Dioxim aus wenig heissem, starkem Alkohol umkrystallisirt; dabei bleibt das α-Dioxim ungelöst, während die β-Verbindung in Lösung geht. Die Ausbeute beträgt 80% α-Dioxim, ca. 10% β-Dioxim der theoretischen (10).

α-Benzildioxim bildet ein aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, das bei 237° unter Zersetzung schmilzt; es ist unlöslich in Wasser; 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 0·05 Thle.; fast unlöslich in kaltem Methylalkohol, Aether und Eisessig. Löslich in starker Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar,

Es ist schwer löslich in Ammoniak; die Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag.

Beim Erhitzen mit Alkohol auf 170° (11) oder mit Wasser auf 200° geht es in β-Dioxim über.

Lässt man α-Benzildioxim in gepulvertem Zustande mit überschüssigem Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen und kocht das erhaltene Reactionsprodukt nach dem Waschen mit Wasser ohne vorherige Reinigung einige Augenblicke mit verdünnter, wässriger Natronlauge, so erhält man nach dem Ansäuern β-Benzildioxim. Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn man α-Dioxim mit einem Gemisch von 10 Thln. Eisessig und 2 Thln. Essigsäureanhydrid übergiesst und in das gekühlte Gemisch trocknen Chlorwasserstoff leitet, bis Lösung erfolgt ist. Nach einigen Tagen krystallisirt dann reines β-Dioxim aus. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 200° geht α-Benzildioxim in das bei 94° schmelzende Anhydrid, $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N \\ C_6H_5\cdot C:N \end{matrix} > O$ über; desgleichen beim Erhitzen von α-Diphenylglyoximdiacetat mit Alkohol auf 170—190° (12); sowie durch Einwirkung von Kupfervitriol (18).

Das Dioxim spaltet sich beim Erhitzen mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohre auf 100° in Benzil und Hydroxylamin.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung führt das α-Oxim in einen um zwei H-Atome ärmeren Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$ über; daneben entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{20}N_2O_2$ (12). Concentrirte Schwefelsäure erzeugt bei 100° einen bei 104° schmelzenden Körper $C_{14}H_{10}N_2O (= C_{14}H_{12}N_2O_2 - H_2O)$ (13). Phosphorpentachlorid erzeugt ein bei 121—122° schmelzendes Chlorid, $C_6H_5C(NCl)C(NCl)C_6H_5$ (13, 18).

Mit Phenylcyanat reagirt α-Dioxim unter Bildung von Dicarbanilido-α-Benzildioxim, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CNOCONH\cdot C_6H_5 \\ C_6C_5\cdot CNOCONH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$; weisse, unter dem Mikroskop als farblose, längliche Tafeln erscheinende, Schüppchen vom Schmp. 180°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und durch verdünnte Alkalien unter Regenerirung von α-Dioxim gespalten werden (16).

α-Diacetyl-Diphenylglyoxim, $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ entsteht bei kurzem Kochen von α-Benzildioxim mit der zwei- bis dreifachen Menge Acetanhydrid. Die Reaction tritt auch langsam in der Kälte ein. Schmp. 147 bis 148°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; kaum löslich in Aether (10).

α-Dipropionyl-Diphenylglyoxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$. Glänzende dünne Blättchen. Schmp. 103—104°. Ziemlich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig löslich.

α-Diisobutyryl-Diphenylglyoxim, $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_4H_7O)_2$. Glänzende, flache Nadeln. Schmp. 121—122°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

β-Benzildioxim: Bildung und Darstellung sind bei der α-Verbindung angegeben. Das β-Benzildioxim bildet feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol), die bei 206—207° unter Zersetzung schmelzen. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 15·26 Thle. Dioxim. Leicht löslich in Eisessig und Aether; etwas in heissem Wasser; löslich in Ammoniak und starker Natronlauge.

Durch Erhitzen mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohre auf 100° spaltet es sich schwerer als die α-Verbindung in Benzil und Hydroxylamin.

Rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung erzeugt die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Natriumamalgam und Essigsäure reduciren zu Tetraphenylaldin (5).

Eine Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig erzeugt die bei 104° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$. Durch Behandeln des β-Dioxims mit concentrirter Schwefelsäure entsteht dieselbe nicht.

β-Benzildioxim verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin.

Mit Phenylcyanat bildet es

Dicarbanilido-β-Benzildioxim, $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:NOCONH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:NOCONH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$; kleine Prismen (aus Benzol); grössere Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 187°. Wird durch Alkalien leicht gespalten (16).

Durch Erhitzen mit Wasser auf 200° entsteht dasselbe Anhydrid wie bei der α-Verbindung. Ebenso durch Einwirkung von Kupfervitriol (18).

Das β-Benzildioxim ist das stabilste der drei isomeren Dioxime; es kann in keins der andern übergeführt werden. — [cf. A. HANTZSCH und A. WERNER, Ber. 23, pag. 11 ff.]

β-Diacetyl-Diphenylglyoxim, $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ entsteht aus β-Benzildioxim und Essigsäure-Anhydrid. — Ferner durch Erhitzen von α-Benzildioxim mit BECKMANN'scher Mischung (mit Chlorwasserstoff gesättigtes Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig) (18).

Feine Nädelchen. Schmp. 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

β-Dipropionyl-Diphenylglyoxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$. Schiefwinklige Prismen (aus Alkohol). Schmp. 121°. Wenig in kaltem Alkohol löslich.

β-Diisobutyryl-Diphenylglyoxim, $C_{22}H_{24}N_2O_7 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_4H_7O)_2$, bildet kleine, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmp. 88—89°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

γ-Benzildioxim (8).

Darstellung. Man löst 1 Thl. γ-Monoxim und 4 Thle. Aetznatron in so viel kaltem Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, fügt 2 Thle. salzsaures Hydroxylamin hinzu und lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Während des Stehens scheiden sich in der Regel aus der Lösung allmählich einzelne glänzende, derbe Krystalle aus; dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich und bestehen aus dem Natriumsalz des gebildeten Dioxims.

Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass die Farbe der Lösung, welche anfangs tief gelb ist und mit dem Fortschreiten der Umsetzung mehr und mehr verblasst, nicht mehr an Intensität verliert, was nach 1—2 Tagen der Fall ist. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt und säuert mit stark verdünnter Salzsäure unter Vermeidung stärkerer Erwärmung an. Es fällt mit kleinen Mengen α- und β-Benzildioxim verunreinigtes γ-Dioxim aus. Die Reinigung geschieht mittelst kalten Alkohols.

γ-Benzildioxim krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nädelchen, welche ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Bringt man nämlich eine zwischen Fliesspapier getrocknete kleine Probe der Substanz auf ein im Wasserbade erhitztes Uhrglas, so schmilzt dieselbe, um sofort wieder zu einer harten, krystallinischen Masse zu erstarren. Erhitzt man nun im Schmelzröhrchen weiter, so schmilzt die Substanz bei 164—166° zum zweiten Male, um sogleich wieder zu erstarren, und nun erst über 200° unter gleichzeitiger Zersetzung zu schmelzen. Die Erklärung für dieses Verhalten ist dadurch gegeben, dass γ-Benzildioxim mit (1 Mol.) Krystallalkohol krystallisirt; dieser entweicht in dem warmen Uhrschälchen. Bei 164—166° schmilzt das γ-Dioxim, um, wenige Grade höher erhitzt, in das β-Dioxim überzugehen, das seinerseits bei 207° unter Zersetzung schmilzt.

γ-Benzildioxim ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin: sehr leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Alkalien lösen es farblos; aus der Lösung wird es durch Säuren — meist als schnell krystallinisch werdendes Harz — gefällt.

Das γ-Dioxim geht beim Erwärmen — schon bei 100° — leicht in das β-Dioxim über; ebenso bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol.

Erhitzt man γ-Dioxim mit absolutem Alkohol im Rohre auf 100°, so entsteht neben β- auch in geringer Menge α-Benzildioxim.

Der Uebergang des γ-Dioxims in die β-Verbindung findet auch statt, wenn man ersteres in wässriger alkalischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; endlich auch beim Behandeln mit Eisessig, Acetanhydrid und Salzsäure.

Concentrirte Salzsäure spaltet bei 100° das γ-Dioxim in die Componenten; als Zwischenprodukt bildet sich das β-Dioxim.

Ferricyankalium in alkalischer Lösung bildet den bei 113—114° schmelzenden Körper $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 - C = N - O \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 - C = N - O \end{array}$.

Phenylcyanat erzeugt Dicarbanilido-γ-Benzildioxim, $\begin{array}{l} C_6H \cdot C = NOCONH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C = NOCONH \cdot C_6H_5 \end{array}$; weisse Nadeln vom Schmp. 175°. Alkalien spalten es in Anilin und das bei 94° schmelzende Anhydrid (16).

Das γ-Dioxim bildet Säureester, die insofern von dem Verhalten der isomeren α- und β-Verbindungen abweichen, als sie durch Kochen mit Natronlauge in das bei 94° schmelzende Anhydrid, $\begin{array}{l} C_6H_5 - C = N \diagdown \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; O \\ C_6H_5 - C = N \diagup \end{array}$, übergehen. Die Anhydridbildung findet auch statt, wenn man die Ester einige Stunden mit Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt.

Säureester des γ-Benzildioxims.

Darstellung. Man übergiesst das γ-Dioxim mit etwa dem doppelten Gewicht Säureanhydrid, wobei sich das Oxim allmählich auflöst. Die Lösungen bleiben über Nacht stehen und werden alsdann mit kaltem Wasser verrieben. Hierbei scheiden sich quantitativ die Acetyl- und Propionylverbindung rasch als völlig reine, feste, weisse Substanzen aus. Die Isobutyrylverbindung bleibt zunächst ölig; das Oel wird mit Aether aufgenommen und mit wässriger Ammoniakcarbonatlösung geschüttelt.

Die weitere Reinigung geschieht durch kalten Alkohol (14).

γ-Diacetylbenzildioxim, $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$, bildet feine, weisse Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 114—115°. Unlöslich in Wasser; mässig löslich in kaltem Alkohol und Aether; sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform; schwer in Ligroïn.

γ-Dipropionylbenzildioxim, $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$, bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 86—87°.

γ-Diisobutyrylbenzildioxim, $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_4H_7O)_2$, bildet stark glänzende, mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmp. 89—92°.

Anisilmonoxim, $C_{16}H_{15}NO_4 = CH_3OC_6H_4C(NOH)CO \cdot C_6H_4OCH_3$.

Darstellung. Man löst 2 Thle. Anisil in 10 Thln. Methylalkohol auf, fügt 1·2 Thle. Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und kocht das Gemisch 10 Minuten auf dem Wasserbade; darauf dampft man den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, behandelt mit Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure.

Weisse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt 130°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig (15).

Anisildioxim, $C_{16}H_{16}N_2O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(NOH)C(NOH)OCH_3$ (15) entsteht in zwei isomeren Modificationen beim Behandeln von Anisil in Methylalkohol mit salzsaurem Hydroxylamin (Darstellung deckt sich mit der bei α-Benzildioxim angeführten). Die α-Verbindung scheidet sich aus; die β-Verbindung bleibt in der Lösung.

α-Anisildioxim: Krystallinisches Pulver. Schmp. 217°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; farblos löslich in verdünnter Natronlauge, sowie in warmem Eisessig.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$, entsteht, wenn man das α-Dioxim mit der doppelten Menge Essigsäure-Anhydrid übergiesst und das Gemisch bis zur völligen Lösung kocht. Harte, weisse Prismen. Schmelzpunkt 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

β-Anisildioxim entsteht neben der α-Verbindung; ferner durch Erhitzen von 2 Thln. Anisil mit 1·2 Thln. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Tropfen concentrirter Salzsäure und 6 Thln. absoluten Alkohols während 3 Stunden im geschlossenen Rohre auf 170°.

α-Anisildioxim geht bei 3—4 stündigem Erhitzen im Rohre mit 2—3 Thln. absoluten Alkohols auf 160—170° in β-Anisildioxim über.

Feine, weisse Nadeln, Schmp. 195°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; wird von Natronlauge farblos gelöst.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$ schmilzt bei 130° und ist in Alkohol und Eisessig leichter löslich als die entsprechende α-Verbindung.

α-Tolildioxim, $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3C_6H_4C(NOH)C(NOH)C_6H_4CH_3$, bildet weisse, feine Blättchen, zuweilen auch Nädelchen vom Schmelzpunkte 217°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$, bildet weisse Prismen. Schmp. 133—34°.

β-Tolildioxim, $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NOH)C(NOH)C_6H_4CH_3$, bildet feine, weisse Nadeln. Schmp. 225°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ schmilzt bei 144°.

IV.

Amidoxime*) nennt man Verbindungen von der allgemeinen Formel R—C(=N—OH)NH. Sie entstehen 1. durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitrile (1) nach der Gleichung $RCN + NH_2OH = R - C(=NOH)NH_2$ und 2. aus den Thioamiden der organischen Säuren und Hydroxylamin (2) nach folgender Formel: $RCSNH_2 + H_2NOH = R - C(=NOH)NH_2 + H_2S$. Die

*) 1) FERD. TIEMANN, Ber. 17, pag. 126. 2) TIEMANN, Ber. 19, pag. 1668. 3) FERD. TIEMANN, Ber. 18, pag. 1062. 4) FERD. TIEMANN, Ber. 18, pag. 2456. 5) LOSSEN u. P. SCHIFFERDECKER, Ann. Chem. 166, pag. 295. 6) E. NORDMANN, Ber. 17, pag. 2746. 7) FERD. TIEMANN, Ber. 19, pag. 1477. 8) FERD. TIEMANN, Ber. 19, pag. 1478. 9) OTTO JACOBY, Ber. 19, pag. 1500ff. 10) FERD. TIEMANN u. PAUL KRÜGER, Ber. 17, pag. 1685. 11) PAUL KRÜGER, Ber. 18, pag. 1054ff. 12) FERD. TIEMANN u. E. NÄGELI, Ber. 18, pag. 1086. 13) cf. FERD. TIEMANN u. PAUL KRÜGER, Ber. 18, pag. 727ff. 14) OSCAR SCHULZ, Ber. 18, pag. 1082. 15) OSCAR SCHULZ, Ber. 18, pag. 2458. 16) ERNST FALCK, Ber. 18, pag. 2467. 17) ERNST FALCK, Ber. 19, pag. 1483. 18) HEINR. MÜLLER, Ber. 19, pag. 1669. 19) FERD. TIEMANN, Ber. 19, pag. 1477. 20) LOUIS H. SCHUBERT, Ber. 19, pag. 1487. 21) GUSTAV

Amidoxime sind feste Körper, die sich mit Säuren und Basen verbinden; die Mineralsäuren-Salze sind beständig; die mit Basen gebildeten Salze leicht zersetzlich. Von den Alkalimetallsalzen sind die nach der allgemeinen Formel $R-C(=NOH)NH_2$, $R-C(=NOM)NH_2$ zusammengesetzten sauren Salze am leichtesten krystallisirt zu erhalten.

Die Amidoxime besitzen also saure wie basische Eigenschaften; indessen wird der allgemeine Charakter dieser Verbindungen durch die chemische Natur der Atomcomplexe beeinflusst, welche im Molekül derselben mit der Gruppe $[C(:NOH)(\cdot NH_2)]$ verbunden sind. Die durch die Oximidogruppe bedingten sauren Eigenschaften der Amidoxime treten in den complex zusammengesetzten, kohlenstoffreichen Repräsentanten dieser Körperklasse z. B. den aliphatischen Amidoximen der höheren Kohlenstoffreihen, den Naphtenylamidoximen u. s. f. immer mehr zurück (31).

Charakteristisch für Amidoxime ist die schmutzig graugrüne Fällung, die in der wässrigen Lösung derselben durch Kupfersulfat erzeugt wird.

Durch Einwirkung warmer, verdünnter Säuren bezw. Alkalien gehen die Amidoxime unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak und Hydroxylamin in die entsprechenden Säuren über; so entsteht aus Methenylamidoxim (Isuretin) Ameisensäure; aus Aethenylamidoxim Essigsäure u. s. w.; am beständigsten ist das Benzenylamidoxim, das man längere Zeit mit Salzsäure erhitzen kann, ohne dass daraus Hydroxylamin und Ammoniak abgespalten werden. Es ist bemerkenswerth, dass das Benzenylamidoxim leichter von Säuren der Fettreihe als von Mineralsäuren zersetzt wird.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die Amidoxime wird immer zuerst die Oximidgruppe angegriffen, indem in erster Phase der Reaction Säureamide gebildet werden, die oft als Zwischenprodukte aufgefunden sind: $R-C(=NOH)NH_2+H_2O=R-CONH_2+H_2NOH$.

Ebenso führt Natriumnitrit die salzsauren Salze der Amidoxime unter Stickoxydulentwicklung in Säureamide über, was sich durch folgende Formel veranschaulichen lässt: $R-C(=NOH)NH_2\cdot HCl+NaNO_2=R-CO-NH_2+NaCl+N_2O+H_2O$. Dagegen erzeugt Natriumnitrit aus dem Amidoximäthylestern in schwefelsaurer Lösung Aethoximnitrite (32).

Bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl tritt der Ammoniakrest

---

Müller, Ber. 18, pag. 2485 u. 19, pag. 1491 ff. 22) Peter Kundsen, Ber. 18, pag. 1068 ff. 23) Derselbe, Ber. 19, pag. 2482. 24) Friedrich Gross, Ber. 18, pag. 1075. 25) Derselbe, Ber. 18, pag. 2477. 26) Ernst Bornemann, Ber. 19, pag. 1214. 27) Martin Schöpff, Ber. 18, pag. 1063 u. 2472. 28) J. Bladin, Ber. 19, pag. 2602. 29) A. G. Ekstrand, Ber. 20, pag. 223. 30) E. Richter, Ber. 20, pag. 227. 31) Ferd. Tiemann, Ber. 22, pag. 2758. 32) Tiemann, Ber. 22, pag. 2393. 33) Tiemann, Ber. 22, pag. 3126. 34) E. Fischer, Ber. 22, pag. 1931. 35) Tiemann, Ber. 22, pag. 1936. 36) H. Zimmer, Ber. 22, pag. 3140. 37) Tiemann, Ber. 22, pag. 2412. 38) H. Müller, Ber. 22, pag. 2410. 39) Stieglitz, Ber. 22, pag. 3160. 40) Schubart, Ber. 22, pag. 2442. 41) Stieglitz, Ber. 22, pag. 3148. 42) H. Koch, Ber. 22, pag. 3161. 43) Schubart, Ber. 22, pag. 2433. 44) E. Oppenheimer, Ber. 22, pag. 2443. 45) H. Wolff, Ber. 22, pag. 2395. 46) E. Richter, Ber. 22, pag. 2449. 47) J. Weise, Ber. 22, pag. 2418. 48) J. Weise, Ber. 22, pag. 2430. 49) Bladin, Ber. 22, pag. 1749. 50) Spilker, Ber. 22, pag. 2774. 51) Miller, Ber. 22, pag. 2790. 52) J. Biedermann, Ber. 22, pag. 2762. 53) E. Fischer, Ber. 22, pag. 1930. 54) Tiemann. Ber. 22, pag. 2942. 55) Ephraim, Ber. 22, pag. 2306. 56) Tiemann, Ber. 22, pag. 1936. 57) Zinkeisen, Ber. 22, pag. 2946. 58) Sembritzki, Ber. 22, pag. 2958. 59) J. Biedermann, Ber. 22, pag. 2967.

der Amidoxime in Reaction unter Bildung von Uramidoximen (?) und Thiouramidoximen (?) $R - C(= NOH)NH - CO - NHC_6H_5$ (?) (7).

Die Amidoxime addiren die Elemente der Cyansäure, wenn man ihre salzsauren Salze in conc. wässriger Lösung auf Kaliumcyanat wirken lässt (7).

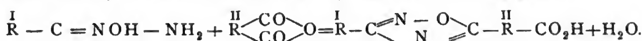
Sie vereinigen sich ferner mit Chloral zu losen, schön krystallisirenden Doppelverbindungen der Form $R - C(= NOH)(- NH_2), CCl_3, COH$ (7).

Acetaldehyd wirkt auf Amidoxime unter Bildung von Aethylidenderivaten der Amidoxime: $R - C(= NOH)(- NH_2) + CH_3COH = R - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= N - O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CH - CH_3 + H_2O$ (32).

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die normalen Alkalisalze der Amidoxime entstehen Amidoximester von der allgemeinen Form $R - C(= NOR)NH_2$; dieselben zeigen nicht mehr saure, sondern nur noch basische Eigenschaften und erweisen sich gegen chemische Agentien im Allgemeinen widerstandsfähiger als die entsprechenden Amidoxime.

Bei der Einwirkung von Chloriden und Anhydriden organischer Säuren auf Amidoxime wird der Wasserstoff in der Oximidgruppe durch ein Säureradical ersetzt, und es entstehen Verbindungen von der allgemeinen Form $R - C(= NOCOR)NH_2$; dieselben zeigen nur basische Eigenschaften; sie stellen theils beständige, theils äusserst unbeständige Körper dar. Dieselben spalten unter geeigneten Bedingungen Wasser ab und gehen in Azoxime $R - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= N - O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!= \end{matrix}C - R$ über, und zwar lassen sich die Amidoxime, welche den gesättigten Säuren der Fettreihe entsprechen, viel schwerer zu Azoximen condensiren, als die, bei denen die Gruppe $- C(= NOH)(- NH_2)$ am Benzolkern haftet (8). — Die Azoxime sind krystallinische Körper, die durch eminente Flüchtigkeit an der Luft wie mit Dämpfen der verschiedensten Flüssigkeit (oft sogar schon mit Aetherdämpfen) ausgezeichnet sind (3).

Die Anhydride zweibasischer organischer Säuren reagiren mit Amidoximen unter Bildung von Azoximcarbonsäuren (4) folgender Gleichung gemäss:



$$\overset{I}{R} - C = NOH - NH_2 + \overset{II}{R}\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O = \overset{I}{R} - C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= N - O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\!= \end{matrix}C - \overset{II}{R} - CO_2H + H_2O.$$

Die Azoximcarbonsäuren sind starke Säuren und sehr beständige Verbindungen, welche charakteristische Salze geben und auch in Chloride, Alkylester und Amide überzuführen sind.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester wird der Wasserstoff der Oximidgruppe durch die Gruppe $CO_2C_2H_5$ ersetzt, und es entstehen Amidoximkohlensäureester $R - C - NH_2 = NO \cdot CO_2C_2H_5$, welche saure Eigenschaften zeigen.

Carbonylchlorid wirkt auf Amidoxime ein unter Bildung von Carbonyldiamidoximen:



$$2(R - C - NH_2 = NOH) + COCl_2 = (R - C - NH_2 = NO -)_2CO.$$

Methenylamidoxim (Isuretin) (5), $CH_4N_2O = NH_2 - CH = NOH$, entsteht aus Hydroxylamin und Blausäure (34, 35).

Darstellung: Eine alkoholische Hydroxylaminlösung wird mit starker Blausäure vermischt und 48 Stunden sich selbst überlassen, darauf bei 40° concentrirt.

Das Methenylamidoxim bildet rhombische Säulen (aus Alkohol), die bei 104—105° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Es löst sich mit stark alkalischer Reaction leicht in Wasser; in kaltem, absolutem Alkohol ist es schwer,

in warmem leichter löslich. In den Lösungen von Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalzen erzeugt es Niederschläge, giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung und scheidet aus Silbernitratlösung beim Erwärmen metallisches Silber aus.

Beim Erhitzen auf 140° zerfällt es in Kohlendioxyd, Ammoniak und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Beim Kochen gleicher Theile Isuretin und Wasser entstehen Ammoniak, Kohlendioxyd, Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, Stickstoff und Ammoniak auf. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Hydroxylamin, Ammoniak und Ameisensäure.

Mit Benzoylchlorid bildet Isuretin Dibenzhydroxamsäure $NH(C_7H_5O)_2O$.

Salze: Die Salze des Methenylamidoxims, namentlich die mit Säuren, sind sehr unbeständig und zersetzen sich in der Wärme.

Das Hydrochlorat, $CH_4N_2O \cdot HCl$ bildet äusserst zerfliessliche, rhombische Tafeln, die bei 60° schmelzen und leicht löslich in absolutem Alkohol sind.

Das Sulfat $(CH_4N_2O)_2H_2SO_4$ bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Saures oxalsaures Isuretin, $CH_4N_2O \cdot C_2H_2O_4$, bildet flache, in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen.

Das Pikrat $CH_4N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$ bildet gelbe Prismen, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Durch Fällen mit $HgCl_2$ entsteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird: $CH_2N_2OHg \cdot HgCl_2$. Derselbe ist in Salzsäure leicht löslich und verpufft beim Erhitzen.

Methenylanilidoxim, $HC(:NOH)(\cdot NHC_6H_5)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioformaldehyd (38). — Glänzende, weisse Nadeln (aus Benzol durch Ligroïn gefällt) vom Schmp. 116°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, nahezu unlöslich in Ligroïn. Wird von Säure und Alkalien leicht aufgenommen und fällt beim Neutralisiren der Lösungen heraus. Zumal mit Säuren liefert es gut charakterisirte Salze.

Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O, HCl$, bildet Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_7H_8N_2O, HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in feinen, gelben Nadeln.

Benzoylmethenylanilidoxim, $HC(:NOCOC_6H_5)(:NHC_6H_5)$, wird aus Methenylanilidoxim und Benzoylchlorid durch Zusammenreiben bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 144—145° schmelzen, kaum löslich in Wasser und Ligroïn; wird von Salzsäure wenig, von Natronlauge nicht aufgenommen.

Aethenylamidoxim, $C_2H_6N_2O = CH_3 - C(NH_2) = NOH$ entsteht aus Acetonitril und Hydroxylamin (6).

Darstellung. 69·5 Grm. salzsaures Hydroxylamin werden in möglichst wenig Wasser gelöst, darauf 41 Grm. Acetonitril und so viel absoluter Alkohol hinzugefügt, dass eine klare Lösung entsteht. Dann trägt man allmählich unter starker Abkühlung eine Lösung von 23 Grm. Natrium in absolutem Alkohol ein und lässt das Gemenge 60—80 Stunden bei 30—40° stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wird filtrirt, bei einem Druck von 20—40 Millim. auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens verdampft, eine dem angewandten Hydroxylamin genau äquivalente Menge Salzsäure zugesetzt und das Verdampfen im Vacuum fortgesetzt. Durch Auslaugen des Rückstandes mit wenig lauwarmem absolutem Alkohol, Fällung der Lösung mit absolutem Aether und Wiederholung dieser Operationen erhält man das salzsaure Aethenylamidoxim in weissen, glänzenden, ziemlich hygroskopischen, bei 140° schmelzenden Schuppen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform lösen.

Das beim Erwärmen mit Wasser schnell zerfallende freie Aethenylamidoxim erhält man am besten durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumalkoholat zur gekühlten Lösung des

salzsauren Salzes in viel absolutem Alkohol, Hinzufügen von ¼ des Volums der Flüssigkeit an Aether und Verdampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure. Durch Waschen mit Aether und Chloroform ist das Amidoxim zu reinigen. —

Das Aethenylamidoxim bildet wasserhelle, lange Spiesse, die bei 135° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform. Es bildet mit Säuren und Basen salzartige Verbindungen.

Das salzsaure Salz krystallisirt leicht. Schmp. 140°. Das Sulfat ist sehr hygroskopisch und daher nicht krystallisirt zu erhalten.

Die Salze mit den Alkalien sind äusserst zersetzlich. Das Natriumsalz $CH_3C(NH_2)NONa$ ist nur in absolut alkoholischer Lösung beständig und lässt sich darstellen durch Hinzufügen von 2 Molekülen Natriumalkoholat zur Auflösung von 1 Mol. salzsaurem Aethenylamidoxim in absolutem Alkohol unter starker Kühlung.

Durch Erwärmen mit Wasser, noch leichter durch Säuren und Alkalien wird das Aethenylamidoxim in Hydroxylamin und Acetamid gespalten.

Natriumnitrit führt das salzsaure Amidoxim unter stürmischer Entwicklung von Stickoxydul in Acetamid und Wasser über.

Erwärmt man das Amidoxim mit Phenylsenföl auf 30—40°, so erfolgt explosionsartig Entwicklung von Ammoniak, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, es scheidet sich Schwefel ab und es entsteht Diphenylthioharnstoff.

Die wässrige Lösung des Amidoxims wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt.

Eine ammoniakalische Kupferlösung fällt aus der Lösung des salzsauren Amidoxims ein basisches Kupfersalz, $C_2H_5N_2OCu(OH)$, als blaugrünen Niederschlag.

Bei gelindem Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem Aethenylamidoxim mit 2 Mol. Anilin entsteht Aethenylanilidoxim, $CH_3C(NHC_6H_5) = NOH$ (6).

Dasselbe entsteht auch aus Thioacetanilid und Hydroxylamin (38). — Atlasglänzende, weisse Blättchen; Schmp. 120—121°. Setzt man zu der alkalischen Aethenylanilidoxim einen Tropfen Eisenchloridlösung, so entsteht eine tief violette Lösung von Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in olivengrün und beim Erhitzen in roth übergeht (charakteristisch!).

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$, bildet weisse, glänzende Nadeln.

Chloroplatinat, $(C_8H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, feine Nadeln.

Benzoyläthenylanilidoxim, $CH_3C(:NOCOC_6H_5)(\cdot NHC_6H_5)$, entsteht aus Benzoylchlorid und dem Anilidoxim. — Weisse Nadeln vom Schmp. 110°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Indifferent gegen Säuren und Alkalien (38). Schmp. 121°.

Durch vorsichtiges Erhitzen von 1 Mol. Aethenylamidoximhydrochlorat mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid entsteht Aethenylazoximbenzenyl, $CH_3C \equiv [= NO - C(C_6H_5) = N -]$. Schmp. 57°.

Durch Essigsäure-Anhydrid wird Aethenylamidoxim in Diäthenylazoxim (?), $CH_3C \equiv [= NO - C(CH_3) = N -]$, übergeführt.

Der Methyl- und der Aethylester lösen sich im Wasser, sind sehr zersetzlich und schwer zu isoliren.

Aethenylamidoximbenzylester, $CH_3C(NH_2) = NO - CH_2 - C_6H_5$.

Darstellung: Man erhitzt die filtrirte Lösung des Natriumsalzes des Amidoxims 16 bis 20 Stunden mit einer dem Amidoxim äquivalenten Menge Benzylchlorid auf dem Wasserbade, filtrirt, verdampft die grösste Menge des Alkohols, säuert mit Salzsäure an und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, mit Aether gefällt, der Niederschlag (salzsaures Aethenylamidoximbenzylester) in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Der Ester bildet ein hellgelbes Oel, das auch im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist. Bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich gegen 200°, wobei Benzaldehyd und Ammoniak auftreten. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

Das Chlorhydrat, $CH_3C(NH_2)=NOC_7H_7 \cdot HCl$, bildet weisse, seideglände Schuppen. Schmp. 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Das Chloroplatinat bildet braune, prismatische Krystalle.

Propenylamidoxim (6), $CH_3-CH-O(NH_2)=NOH$, entsteht aus Propionitril und Hydroxylamin.

Capramidoxim, $C_5H_{11}-C(=NOH)(-NH_2)$ (9), wird erhalten aus Capronitril (Isoamylcyanid), $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH_2-CN$, und salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Darstellung: Man beschickt Selterwasserflaschen je mit 10 Grm. Capronitril, 8 Grm. salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, und 2·8 Grm. Natrium in absolut alkoholischer Lösung, setzt so viel absoluten Alkohol hinzu, bis die Lösung homogen ist und digerirt 30 Stunden bei 100°. — Die Bildung von Amidoxim erkennt man daran, dass ein Tropfen der digerirten Flüssigkeit mit FEHLING'scher Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag giebt.

Man filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz, destillirt *in vacuo*, so lange noch etwas übergeht und zieht den Rückstand mit Aether aus. Nach dem Trocknen der Lösung wird der Aether abgedunstet und das Capramidoxim über Schwefelsäure erstarren gelassen.

Das Capramidoxim bildet fettige, prächtig glänzende, silberweisse Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; sowohl Kalilauge wie Salzsäure nehmen es leicht auf und lassen es bei genauem Neutralisiren wieder fallen.

Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2O \cdot HCl$, wird erhalten durch Lösen von Capramidoxim in concentrirter Salzsäure und Eindampfen. Weisse Nadeln. Schmp. 116°. Sehr hygroskopisch.

Acetylcapramidoxim, $C_5H_{11}-C(=NOC_2H_3O)(-NH_2)$: Das Amidoxim wird in der äquivalenten Menge Essigsäure-Anhydrid gelöst und die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt. — Feine, seideglänzende, fettig anzufühlende, weisse Schuppen vom Schmp. 87°. Unlöslich in Natronlauge, sehr schwer in Wasser.

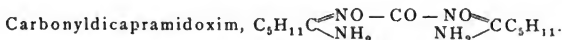
Benzoylcapramidoxim, $C_5H_{11}C(=NOCOC_6H_5)(-NH_2)$; wie die vorige Verbindung aus Capramidoxim und Benzoylchlorid zu erhalten. Verfilzte weisse Nadeln. Schmp. 105—106°. Unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

Capramidoximäthylester, $C_5H_{11}C(=NOC_2H_5)(-NH_2)$.

Darstellung: Man digerirt Capramidoxim in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Jodäthyl und in absolutem Alkohol gelöstem Natrium 1½ Stunden am Rückflusskühler, filtrirt, dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz ein, schüttelt den Rückstand mit Wasser, Aether und einigen Tropfen Natronlauge, hebt die Aetherschicht ab und verdunstet das Lösungsmittel. Es bleibt ein gelblich weisses Oel zurück, das nach längerer Zeit im Vacuum über Schwefelsäure eisblumenartig erstarrt. Durch starkes Abpressen wird die Verbindung rein erhalten.

Der Ester bildet sehr hygroskopische, lange Nadeln. Schmp. 35°. Schwer löslich in Wasser.

Capronylcapramidoxim, $C_5H_{11}C(=NOCOC_5H_{11})(-NH_2)$, wird erhalten durch 4 stündiges Kochen von 1 Mol. Amidoxim mit 1 Mol. Anilin unter Rückfluss. Das syrupöse Reactionsprodukt wird mit Benzol aufgenommen und die filtrirte Lösung durch Ligroïn gefällt. — Federleichte, weisse, silberglänzende Flittern. Schmp. 115°. Schwer löslich in Wasser.


Carbonyldicapramidoxim, $C_5H_{11}C{\begin{smallmatrix}=NO-CO-NO=\\ -NH_2 \quad\quad NH_2-\end{smallmatrix}}CC_5H_{11}$.

Darstellung: Zu einer Auflösung von Capramidoxim in Benzol giebt man so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt, eine ca. 20proc. Benzollösung von Phosgen; der zähe, gummiförmige Niederschlag wird mit lauwarmem Wasser ausgezogen, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und durch Wasser gefällt.

Seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 114°. Leicht löslich in starkem Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, nicht in Wasser und Benzol. Salzsäure nimmt das Carbonyldicapramidoxim leicht auf, kalte Kalilauge nicht; heisse Alkalilauge dagegen zerlegt es in Capramidoxim und Kohlendioxyd.

Capramidoximchloral, $C_5H_{11}-C(=NOH)(-NH_2)$, CCl_3-COH, wird erhalten durch Erhitzen des Amidoxims mit überschüssigem Chloral und Waschen des Reactionsproduktes mit kaltem Wasser. Perlmutterglänzende Blättchen (aus siedendem Benzol) vom Schmp. 130°.

Benzenylamidoxim, $C_6H_5C(NH_2)=NOH$ (10), wird erhalten 1. durch Einwirkung von Hydroxylamin auf alkoholisches Benzonitril bei 60°—80; 2. aus Thiobenzamid und Hydroxylamin (2).

Darstellung nach 2: Die alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Thiobenzamid und salzsaurem Hydroxylamin wird mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Sodalösung versetzt und unter Rückfluss 15—18 Stunden in lebhaftem Sieden gehalten. Die Reaction ist beendet, sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. Man verdampft alsdann den Alkohol, zieht den mit Wasser versetzten Rückstand mit Aether aus, destillirt letzteren ab und dampft das restirende Oel auf dem Wasserbade mit Salzsäure zur Trockne. Das dadurch erhaltene rohe Benzenylamidoximchlorhydrat wird durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt.

Das Benzenylamidoxim bildet lange Prismen (7) vom Schmp. 79°—80°, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und unzersetzt destillirbar sind. Es vereinigt sich mit Senfölen und Carbanil zu Harnstoffen; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Chloroform liefert es Isonitril. Durch die äquimolekulare Menge Natriumnitrit wird es unter Entwicklung von Stickoxydul in Benzamid übergeführt. Ein Ueberschuss des Nitrits sowie erhöhte Temperatur bewirken die Bildung von Stickstoff, Stickoxydul und Benzoësäure, welch' letztere sich mit dem unzersetzten Amidoxim zu Dibenzenylazoxim (s. u.) vereinigt.

Das Benzenylamidoxim reagirt neutral, es ist gleich löslich in Alkalien wie Säuren und fällt bei genauem Neutralisiren dieser Lösungen aus. Auch beim Erwärmen, selbst anhaltendem Kochen mit den genannten Agentien wird es nicht verändert. Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 200° zerfällt es unter Bildung von Benzoësäure und Salmiak. Eisenchlorid färbt die Lösungen des Benzenylamidoxims tief roth. — Natriumamalgam führt das Benzenylamidoxim in wässriger Lösung über in NH_3 und Benzaldoxim, das sofort weiter in Hydroxylamin und Benzaldehyd zerfällt. Doch tritt nur ein kleiner Theil des Amidoxims in Reaction (12).

Das Amidoxim ist ein ziemlich starkes Gift; 0·5 Grm. tödten einen Hund, 0·1 Grm. ein Kaninchen, 0·03 Grm. einen Frosch (11).

Das Benzenylamidoxim bildet mit Salzsäure ein in grossen, concentrisch gruppirten, flachen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat, das mit Platinchlorid ein krystallisirbares aber äusserst zersetzliches Doppelsalz giebt (11).

Mit Schwefelsäure liefert das Amidoxim ein in Prismen krystallisirendes saures, und ein amorphes, neutrales Salz.

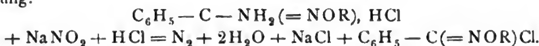
Die Metallsalze des Benzenylamidoxims sind wenig beständig und werden schon durch Kohlendioxyd zersetzt.

Das Natriumsalz erhält man durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol, Hinzufügen der äquivalenten Menge Benzenylamidoxim und Fällen des Salzes durch Aether als weisse, krystallinische, sehr hygroskopische Masse, die an feuchter Luft in Natriumhydrat und Amidoxim zerfällt.

Lässt man eine Auflösung von Benzenylamidoxim in wässriger Kalilauge im Vacuum längere Zeit stehen, so scheidet sich zuerst das normale Salz, $C_6H_5 - C - NH_2 = NOK$, später das saure Salz, $\frac{C_6H_5CNH_2 = NOK}{C_6H_5CNH_2 = NOH}$, aus (11).

Das Barium- und Calciumsalz sind krystallinische, sehr unbeständige Niederschläge; ebenso kann ein krystallinisches, weisses, doch schnell sich schwärzendes Silbersalz und ein amorphes, missfarbig dunkelgrünes, basisches Kupfersalz, $C_6H_5C - NH_2(= NO - Cu - OH)$, erhalten werden.

Die nach der allgemeinen Formel $C_6H_5C - NH_2(= NOR)$ zusammengesetzten Ester (11) des Benzenylamidoxims bilden sich leicht, wenn man das in Alkohol gelöste Natriumsalz des Amidoxims einige Zeit am Rückflusskühler mit dem betreffenden Alkylhalogenid digerirt. Sie sind sehr beständige, ohne Zersetzung destillirbare Verbindungen mit basischen Eigenschaften. Beim Kochen mit Alkalien wird die Alkylgruppe nicht abgespalten; bei Digestion mit überschüssiger Salzsäure im Rohre bei Temperaturen über 100° zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in Hydroxylaminester, Benzoësäure und Ammoniak. Versetzt man die Lösung der Ester in überschüssiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumnitrit, so gehen sie in Benzenylalkyloximidchloride (Benzenylalkyloximchloride) über (13). Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:



$$C_6H_5 - C - NH_2(= NOR), HCl$$
$$+ NaNO_2 + HCl = N_2 + 2H_2O + NaCl + C_6H_5 - C(= NOR)Cl.$$

Benzenylamidoximmethylester, $C_6H_5C - NH_2 = NOCH_3$ (10, 11), bildet pallisadenartig abgeschnittene Prismen, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich sind. Schmp. 57°. Siedep. 230° (uncorr.). Durch Natriumnitrit und Salzsäure im Ueberschuss bildet sich nach obiger Formel Benzenylmethyloximchlorid, $C_6H_5 - C(= NOCH_3)Cl$. Siedep. 225° (uncorr.).

Benzenylamidoximäthylester, $C_6H_5C - NH_2 = NOC_2H_5$, krystallisirt in Blättchen. Schmp. 67°. Durch Natriumnitrit und Salzsäure geht es über in das bei 230° (uncorr.) siedende Benzenyläthoximchlorid, $C_6H_5 - C(= NOC_2H_5)Cl$, das seinerseits sich durch längere Digestion mit alkoholischem Ammoniak im Rohre bei 160—180° in den Ester überführen lässt.

Benzenylamidoximbenzylester, $C_6H_5C - NH_2(= NOCH_2C_6H_5)$, wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung in länglichen Schuppen erhalten. Schmp. 90·5°. —

Dibenzenylamidoximäthylenester, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} = NO - C_2H_4 - ON = \\ - NH_2 \quad\quad\quad H_2N - \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$, entsteht aus 2 Mol. Benzenylamidoxim, 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylenbromid. Weisse Blättchen. Schmp. 155—156° (17). —

Benzoylbenzenylamidoxim, $C_6H_5 - C - NH_2(= NOCOC_6H_5)$, wird erhalten durch Eintragen von Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid. Feine weisse Nadeln, Schmp. 140°. Unlöslich in Alkalien und in Wasser. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt geht es in das sehr beständige

Dibenzenylazoxim, $C_6H_5-C\equiv(=N-O-N=)\equiv C-C_6H_5$, über. Dasselbe entsteht auch direkt beim Erhitzen des Amidoxims mit Benzoylchlorid, Benzotrichlorid oder Benzoësäure, überhaupt immer, wenn das Amidoxim durch höhere Temperatur zu Benzoësäure zersetzt wird (s. o.); es bildet sich ferner beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Ameisensäure, Eisessig, Propionsäure, Buttersäure (14), wie auch mit zweibasischen organischen Säuren (16).

Es schmilzt bei 108°, siedet bei 290°; sublimirt in langen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Bemerkenswerth ist seine grosse Beständigkeit selbst den stärksten chemischen Agentien gegenüber. —

Säurechloride und Anhydride einbasischer, organischer Säuren reagiren so mit Benzenylamidoxim, dass in erster Phase der Reaction der Wasserstoff der Oximidgruppe durch ein Säureradikal ersetzt wird, und in zweiter Phase unter Austritt von einem Molekül Wasser Azoxime gebildet werden (cf. Einleitung):

Acetylbenzenylamidoxim, $C_6H_5-C(=NOCO-CH_3)-NH_2$ (14).

Darstellung: In eine absolut ätherische Lösung von 1 Mol. Benzenylamidoxim lässt man langsam unter möglichster Vermeidung jeder Erwärmung 1 Mol. völlig reines, mit der vierfachen Menge absoluten Aethers verdünntes Acetylchlorid tröpfeln. Jeder hineinfallende Tropfen ruft einen Niederschlag hervor. Nach Beendigung der Operation lässt man in verschlossenem Gefässe einige Stunden stehen. Dann wird filtrirt, der Niederschlag mehrmals mit absolutem Aether ausgezogen, darauf mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur ganz schwach Silberlösung trübt und schliesslich der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Blättchen oder flache Prismen, die bei 96° schmelzen und, wenig höher erhitzt, sich zersetzen. Durch Kochen mit Wasser geht die Verbindung über in

Benzenylazoximäthenyl (11, 14), $C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$, das am besten erhalten wird, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Benzenylamidoxims in absolutem Aether 1 Mol. Essigsäure-Anhydrid bringt, den Aether verdunstet, den Rückstand kurze Zeit erhitzt, behufs Entfernung der darin vorhandenen organischen Säure mit Sodalösung wäscht, von der wässrigen Lösung durch Filtriren trennt und darauf destillirt.

Benzenylazoximäthenyl schmilzt bei 41° und siedet bei 244°. Es ist isomer mit dem von NORDMANN (6) dargestellten Aethenylazoximbenzenyl (Schmp. 57°),



$CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_5$.

Benzenylazoximacetäthenyl, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\nearrow N\cdot O \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, entsteht durch Condensation von Acetessigester mit Benzenylamidoxim nach der Gleichung: $C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{11}H_{10}N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$ (37). — Schwach gelb gefärbte, kurze, dicke Prismen (aus siedendem Wasser) vom Schmp 86°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, wenig in Ligroïn und siedendem Wasser: leicht löslich in Alkalien, nicht in Säuren. Die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen in Essigsäure und Benzenylazoximäthenyl. Verbindet sich mit Hydroxylamin (weisse Nadeln; Schmp. 80°) und Phenylhydrazin (feine, gelbe Nadeln; Schmp. 126°.

Benzenylazoximphenyläthenyl, $C_6H_5\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, entsteht durch Oxydation von Benzenylhydrazoximphenyläthyliden (s. u.) mit Kaliumpermanganat in heisser, verdünnter essigsaurer Lösung. — Krystalle. Schmp. 118°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und Benzol (36).

Propionylbenzenylamidoxim, $C_6H_5C(NOCO\cdot C_2H_5)NH_2$, schmilzt gegen 93°. Das zugehörige

Benzenylazoximpropenyl, $C_6H_5C{\lower{}}\begin{smallmatrix}\diagup N\,O \diagdown \\ \diagdown\,N\,\diagup\end{smallmatrix}CC_2H_5$, ist ein aromatisch riechendes, fast farbloses Oel, das bei 255° siedet. 230—35° (36).

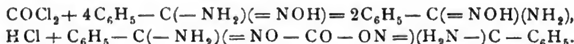
Butyrylbenzenylamidoxim, $C_6H_5C(=NOCOC_3H_7)NH_2$, bildet feine, glänzende Nadeln, die bei 94° schmelzen.

Benzenylazoximbutenyl, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown\,N\,\diagup\end{smallmatrix}C\cdot C_3H_7$, ist ein bei 265° siedendes Oel.

Benzenylazoximisobutenyl, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N\,O \diagdown \\ \diagdown\,N\,\diagup\end{smallmatrix}C\cdot HC(CH_3)_2$, entsteht durch Oxydation von Benzenylhydrazoximisobutyliden mit Kaliumpermanganat. — Oel vom Siedep. 253—55°. Löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (36).

Benzenylazoximisoamenyl, $C_6H_5\begin{smallmatrix}\diagup N\,O \diagdown \\ \diagdown\,N\,\diagup\end{smallmatrix}C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, entsteht durch Oxydation von Benzenylhydrazoximisoamyliden mit Kaliumpermanganat (36). — Fast farbloses Oel; Schmp. 257°. Riecht schwach aromatisch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt.

In derselben Weise wirkt auch Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim ein (16, 17); der Wasserstoff der Oximidgruppen zweier Moleküle Amidoxim wird durch den Kohlensäurerest CO ersetzt, und es entsteht Carbonyldibenzenylamidoxim nach der Gleichung:



$$COCl_2 + 4C_6H_5 - C(-NH_2)(=NOH) = 2C_6H_5 - C(=NOH)(NH_2),$$
$$HCl + C_6H_5 - C(-NH_2)(=NO - CO - ON =)(H_2N -)C - C_6H_5.$$

Weisse Blättchen. Schmp. 128—129°. Unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, unschwer auch in Aether. Besitzt keine sauren Eigenschaften mehr. Erwärmt man den Körper mit Kalilauge, so zersetzt er sich im Sinne folgender Gleichung:



$$C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2KOH = C_7H_7KN_2O + C_8H_5KN_2O_2 + 2H_2O,$$

d. h. es entstehen die Kaliumverbindungen von Benzenylamidoxim und Benzenylimidoximcarbonyl, $C_6H_5 - C\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot O \diagdown \\ \diagdown\,NH\,\diagup\end{smallmatrix}CO$; durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure wird nur die letztere Verbindung gefällt. Dieselbe bildet lange, weisse Nadeln vom Schmp. 197°, ist nicht unzersetzt flüchtig und verkohlt gegen 300°. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser zu stark sauer reagirender Flüssigkeit. Löst sich auch in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und wird aus letzterer Lösung durch Ligroïn gefällt. Leicht löst sich der Körper auch in Alkalilauge und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

Der Imidwasserstoff des Benzenylimidoximcarbonyls ist durch Metalle ersetzbar. Die Erdalkalimetallcarbonate werden beim Kochen mit Wasser und dem Imidoximcarbonyl unter CO_2-Entwicklung zersetzt.

Die dabei in Lösung gehenden Erdalkalimetallverbindungen des Benzenylimidoximcarbonyls bleiben beim Verdunsten des Wassers als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen zurück.

Silbersalz, $C_8H_5N_2O_2Ag$, ist ein weisser —

Kupfersalz, $(C_8H_5N_2O_2)_2Cu$, ein grüner Niederschlag.

Aethylverbindung, $C_6H_5-C\langle{}^{NO}_{N}\rangle CO$ (am N: C_2H_5), aus dem Silbersalz und Jodäthyl bei 100° im zugeschmolzenen Rohre zu erhalten, bildet weisse Nadeln. Schmp. 35—36°.

Lässt man Chlorkohlensäureäthylester (1 Mol. mit $CHCl_3$ verdünnt) auf Benzenylamidoxim (2 Mol.) einwirken, so wird der Oximidwasserstoff durch die Gruppe $CO_2C_2H_5$ ersetzt und es entsteht

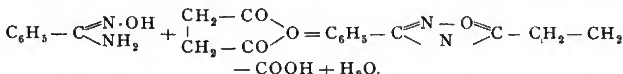
Benzenylamidoximkohlensäureäthylester, $C_6H_5\cdot C\langle{}^{NH_2}_{N-O\cdot CO\cdot OC_2H_5}$, Lange glänzende, leicht zersetzliche Nadeln. Schmp. 127°. Durch Erhitzen für sich oder mit Wasser oder verdünnter Natronlauge entsteht das oben beschriebene Benzenylimidoximcarbonyl:



$$C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O.$$

Die Anhydride zweibasischer organischer Säuren wirken auf Benzenylamidoxim unter Bildung von Azoximcarbonsäuren (s. o.) ein.

Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure entsteht durch Einwirkung von Bernsteinsäure-Anhydrid auf Benzenylamidoxim nach folgender Gleichung (15):



$$C_6H_5-C\langle{}^{N\cdot OH}_{NH_2} + \begin{matrix}CH_2-CO\\ |\\ CH_2-CO\end{matrix}\rangle O = C_6H_5-C\langle{}^{N-O}_{N}\rangle C-CH_2-CH_2-COOH + H_2O.$$

Darstellung: Benzenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid werden zu gleichen Molekülen in einem trocknen Kölbchen zusammengeschmolzen; es tritt bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur lebhafte Reaction unter Wasserabspaltung ein. Man erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst, lässt erkalten, fügt verdünnte Natronlauge hinzu und erwärmt, so lange diese noch etwas von dem Reactionsprodukt aufnimmt. Die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt.

Glänzend weisse, rhombische Blättchen oder Prismen (aus heissem Wasser), Schmp. 120°. Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln; aus der Benzollösung wird die Säure durch Ligroin gefällt. Ohne Zersetzung in Schwefelsäure löslich, durch Zusatz von Wasser unverändert daraus abzuscheiden.

Die Alkalimetallsalze, wie das Ammoniaksalz der Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure sind in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Silbernitrat das normale Silbersalz, $C_{11}H_9N_2O_3Ag$, als weisses krystallinisches Pulver; durch Kupfersulfat das normale Kupfersalz, $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Cu$ als blaugrüner, feinkörniger Niederschlag; durch Bleiacetat ein basisches Bleisalz, $C_{11}H_9N_2O_3Pb\cdot OH$, als körnige Fällung erhalten; beim Erhitzen mit Wasser und bei raschem Trocknen verharzt dasselbe leicht.

Die in Wasser unschwer löslichen Erdalkalimetalle werden durch Erhitzen der Säure mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalien erhalten.

Das Bariumsalz, $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ba + H_2O$, bildet anscheinend monokline Krystalle.

Das Calciumsalz, $2[(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca] + 7H_2O$, bildet glänzende, spröde, centimeterlange Nadeln.

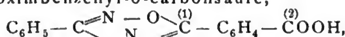
Das Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäurechlorid, $C_6H_5C\langle{}^{N-O}_{N}\rangle C\cdot CH_2CH_2COCl$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure.

Der Aethylester, $C_6H_5C\langle{}^{N-O}_{N}\rangle C\cdot CH_2CH_2CO\cdot OC_2H_5$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, sowie durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt. — Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, das unter theilweiser Zersetzung bei 255° siedet.

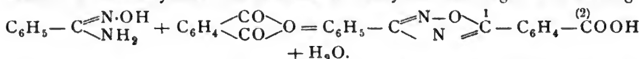
Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäureamid, $C_6H_5C\langle{}^{N-O}_{N}\rangle C\cdot CH_2CH_2CO\cdot NH_2$, entsteht durch Einwirkung des Säurechlorids auf kohlensaures Ammon; und durch längeres

Digeriren des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak bei 200°. Matte, feine Nadeln. Schmp. 168°.

Benzenylazoximbenzenyl-o-carbonsäure,



entsteht aus Benzenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid nach folgender Gleichung:



Weisse, glänzende Nadeln. Schmp. 151°. Nahezu unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol.

Die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniaksalze sind in Wasser leicht löslich. Aus wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat das Silbersalz $C_{15}H_9N_2O_3Ag$ als weisses, krystallinisches Pulver; durch Kupfersalzlösung das Kupfersalz $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Cu$ als blaugrüner, durch Bleiacetat das basische Salz $C_{15}H_9N_2O_3PbOH$ als weisser, körniger Niederschlag erhalten.

Das Bariumsalz, $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$, bildet mikroskopische Nadeln, die sich zu kugeligen Gebilden an einander lagern oder (aus heissen conc. Lösungen) matte Blättchen. — Das Säurechlorid, $C_6H_5—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N—O \searrow}{\searrow N \nearrow}C—C_6H_4—COCl$, aus der Säure und Phosphorpentachlorid, bildet ein gelbes nicht destillirbares Oel.

Der Aethylester, erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl bei 100° im Rohre, ist ein schwach riechendes, gelbes Oel, das sich gegen 166° zersetzt.

Das Amid, $C_6H_5—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N—O \searrow}{\searrow N \nearrow}C—C_6H_4—CONH_2$, bildet mikroskopische, matt glänzende Nadeln. Schmp. 160°.

Carbonsäuren des Benzenylamidoxims (21) von der allgemeinen Formel $C_6H_4(C=NOH\cdot NH_2)COOH$, lassen sich aus der m- und p-Cyanbenzoësäure durch Hydroxylamin darstellen. Die isomere o-Carbonsäure lässt sich nicht erhalten, weil die Reaction unter Abspaltung von Alkohol weiter geht, so dass eine Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ entsteht, die als Phtalimidoxim, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \overset{(1)}{C}=N\cdot OH}{\searrow \underset{CO}{\overset{(2)}{}} \nearrow NH}$, angesprochen werden muss. Dieselbe bildet weisse Nadeln, die bei 250° schmelzen. Durch Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure geht sie in Phtalimid über.

Benzenylamidoxim-m-carbonsäureäthylester, $C_6H_4(C=\overset{(1)}{N}OH\cdot NH_2)\overset{(3)}{CO_2}C_2H_5$, wird erhalten durch Digestion von 1 Mol. m-Cyanbenzoësäureäthylester mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und $1\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung bei 80°—100°. Nadeln. Schmp. 118°. Schwer löslich in Wasser. Wird durch Kalilauge leicht verseift und bildet

Benzenylamidoxim-m-carbonsäure, $C_6H_4(C=\overset{(1)}{N}OH\cdot NH_2)\overset{(3)}{C}OOH$. Dieselbe erhält man auch durch 12stündige Digestion von 1 Mol. m-Cyanbenzoësäure, 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. Natriumcarbonat bei 80°—100°.

Die Säure schmilzt bei 200°; löst sich in heissem Wasser und Alkohol, wird von Aether nur wenig und von Chloroform und Benzol gar nicht aufgenommen. In der wässrigen Lösung ihres Ammoniaksalzes rufen Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge hervor, die in viel heissem Wasser sich lösen; Silbernitrat und Zinksulfat bewirken nahezu unlösliche Fällungen.

Durch Erhitzen mit wenig Essigsäure-Anhydrid geht die Benzenylamidoxim-m-carbonsäure über in die m-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls, $HO_2C—C_6H_4—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N—O \searrow}{\searrow N \nearrow}C—CH_3$. Weisses Krystallpulver. Schmp. 217°. Schwer löslich in Wasser und Benzol.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Benzenylamidoxim-m-carbonsäure mit 1 Mol. Bernsteinsäure-Anhydrid erhält man die m-Benzenyl-ω-propenyldicarbonsäure des Benzenylazoximpropenyls, $HO_2C - C_6H_4 - C{\lessgtr}^{N-O}_{N}{\gtrless}C - CH_2 - CH_2 - CO_2H$, Nadeln. Schmp. 213°.

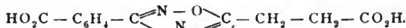
Durch Einwirkung von Benzoylchlorid geht die Benzenylamidoxim-m-carbonsäure über in die m-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls, $HCO_2H - C_6H_4 - C{\lessgtr}^{N-O}_{N}{\gtrless}C\cdot C_6H_5$. Weisses Krystallpulver. Schmp. 218°.

Benzenylamidoxim-p-carbonsäure (21), $C_6H_4(C{=}\overset{(4)}{N}OH{-}NH_2)C\overset{(1)}{O}OH$, wird wie die m-Carbonsäure durch Verseifen des Aethylesters mit Kalilauge oder durch 18stündige Digestion von je 1 Mol. p-Cyanbenzoësäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung dargestellt. — Schmp. über 330°. Schwer löslich in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol. In verdünnten wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes der Säure rufen Baryumchlorid, Calciumchlorid, Zinksulfat und Bleiacetat Fällungen hervor; Kupfersulfat erzeugt einen grünlich blauen und Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher selbst von siedendem Wasser nicht aufgenommen wird.

Aethylester, $C_6H_4(\overset{(1)}{C}O_2C_2H_5)(C = \overset{(4)}{N}OH - NH_2)$, wird dargestellt wie der analoge m-Carbonsäureester. Schmp. 135°.

Durch Kochen mit Essigsäure-Anhydrid geht die Säure über in die p-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls, $H\overset{(1)}{O_2}C - C_6H_4 - \overset{(4)}{C}{\lessgtr}^{N-O}_{N}{\gtrless}C - CH_3$. Schmp. 218°.

Beim Schmelzen von Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Bernsteinsäure-Anhydrid bildet sich die p-Benzenyl-ω-propenyldicarbonsäure des Benzenylazoximpropenyls.



$$HO_2C - C_6H_4 - C{\lessgtr}^{N-O}_{N}{\gtrless}C - CH_2 - CH_2 - CO_2H.$$

Fast unlöslich in Aether, nicht löslich in Benzol und Chloroform, löst sie sich in Alkohol und schwer in Wasser. Bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes ruft Kupfersulfat eine unlösliche blaue Fällung hervor. Bleiacetat erzeugt einen unlöslichen weissen Niederschlag; wogegen Zinksulfat und Silbernitrat weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Salze bilden.

Das Benzenylamidoxim vereinigt sich mit Chloral zu einer Doppelverbindung $C_6H_5\cdot C(=NOH)(NH_2)$, $CCl_3\cdot COH$. Weisses Krystallpulver vom Schmp. 135°, das in Wasser nicht löslich, bei längerem Erhitzen damit wie auch durch Schwefelsäure in die Componenten zerfällt (17).

Mit Kaliumcyanat bildet das Amidoxim Benzenyluramidoxim (17), $C_6H_5C(=NOH)(NH\cdot CO\cdot NH_2)$ (?); dünne, weisse Nadeln vom Schmp. 115°. Schwer löslich in Wasser.

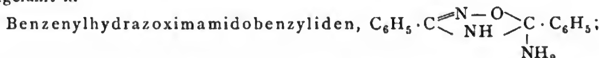
Carbanil erzeugt Benzenyl-Phenyluramidoxim, $C_6H_5C(=NOH)(NHCO\cdot NHC_6H_5)$? (11). Weisse Blättchen. Schmp. 115°.

Phenylsenföl reagirt mit Benzenylamidoxim unter Bildung von Benzenylphenylthiouramidoxim, $C_6H_5C(NHCSNHC_6H_5)(=NOH)$ (?). Schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 163° (11).

Die letzten drei Verbindungen zeigen ein ziemlich träges chemisches Verhalten; sie werden schwierig von Säuren, etwas leichter von Alkalilauge aufgenommen.

Benzenylaldoxim bildet in alkoholisch alkalischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff ein (aus absolutem Alkohol) in gelben, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisierende Verbindung $C_8H_6N_2S_2$ (40).

Durch Diazobenzolchlorid, diazobenzolsulfonsaures Natrium, durch salpetrige Säure, sowie Ferricyankalium in alkalischer Lösung wird das Benzenylamidoxim übergeführt in



rhombische Täfelchen, die bei 124—125° unter Bildung von Benzonitril und Benzenylamidoxim schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig in Aether, etwas mehr in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Wird aus der Lösung in Benzol und in Chloroform durch Ligroïn und aus der Lösung in Akohol durch Wasser gefällt. Durch Kochen mit Kalilauge tritt Zersetzung in Benzonitril und Benzenylamidoxim ein. Bei 2—3stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 100° entstehen Benzenylamidoxim, Benzoësäure, Dibenzenylazoxim und Ammoniak. Beim Erhitzen mit Eisessig, oder mit Alkohol und wenig Salzsäure tritt Spaltung in Ammoniak und Dibenzenylazoxim $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ ein.

Schwefelkohlenstoff erzeugt die Verbindung $C_8H_6N_2S_2$ (s. o.) (41).

Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Verbindung; feine, kurze Nadeln. Schmp. 144—145°. Geht zwischen 145—150° unter Abspaltung von Salmiak und Bildung geringer Mengen von Benzonitril in Dibenzenylazoxim über.

Chloroplatinat, $(C_{14}H_{13}N_3O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$, blassgelber, anscheinend amorpher Niederschlag. Schmp. 125·5°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Benzonitril (41).

Behandelt man Benzenylamidoxim (1 Mol.) mit Natriumalkoholat (2 Mol.) und Monochloressigsäureaethylester (1 Mol.), so entsteht

Benzenylamidoximglycolsaures Natrium, $C_6H_5C(:NOCH_2 \cdot CO_2Na)(\cdot NH_2)$, aus dem durch Salzsäure

Benzenylamidoximglycolsäure, $C_6H_5C(:NOCH_2 \cdot COOH)(\cdot NH_2)$ in weissen Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 123—24°, gewonnen wird. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; — letztere Lösung reagirt stark sauer — und wird von Alkalien und Säuren leicht aufgenommen.

Kocht man sie längere Zeit mit Salzsäure oder erhitzt man sie einige Stunden über ihren Schmelzpunkt (auf ca. 130—140°), so geht sie in

Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot O \cdot CH_2 \searrow \\ \searrow NH \nearrow \end{smallmatrix} CO$

über. Schmp. 148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren gefällt. Die Verbindung ist durch Beständigkeit ausgezeichnet; Kaliumpermanganat spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Benzonitril ab.

In der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung ruft Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrauen, Bleiacetat einen weissen Niederschlag hervor (42).

Verbindungen des Benzenylamidoxims mit Aldehyden (33, 36).

Das Benzenylamidoxim geht mit den Aldehyden der Fettreihe Verbindungen der allgemeinen Form $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow NH \nearrow \end{smallmatrix} CH \cdot R$ ein; dieselben entstehen beim Vermischen der wässrigen Auflösung der Aldehyde mit einer Lösung von Benzenylamidoxim und sind — mit Ausnahme des aus Formaldehyd (33) entstehenden

Condensationsproduktes — schön krystallisirende Körper, TIEMANN nennt dieselben Hydrazoxime.

Beim Erwärmen ihrer angesäuerten Lösungen, wie auch beim Kochen mit Natronlauge, werden diese Körper in ihre Componenten gespalten. Sie sind schwache Basen; sie bilden beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische Lösung Chlorhydrate, welche schon durch feuchte Luft nach einiger Zeit zerserzt werden. Aus den Lösungen der Basen in kalter, concentrirter Salzsäure fällt nicht zu verdünntes Platınchloıid orangefarbene Doppelsalze, die jedoch sehr zersetzlich sind. FEHLING'sche Lösung und Eisenchlorid geben bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion. Kaliumpermanganat führt sie leicht in Azoxime über, die ihrerseits durch Natriumamalgam ohne Schwierigkeit wieder in die entsprechenden Hydrazoxime verwandelt werden.

Benzenylhydrazoximäthyliden (37), $C_6H_5C\begin{matrix}=N\cdot O\\ -NH\end{matrix}>CH\cdot CH_3$ entsteht aus Benzenylamidoxim und Acetaldehyd. Rhombische Prismen. Schmp. 82°. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Der Körper entsteht nach der Gleichung: $C_7H_8N_2O + C_2H_4O = C_9H_{10}N_2O + H_2O$. — Kaliumpermanganat führt ihn in Benzenylazoximäthenyl über.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O\cdot HCl$, liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein orangefarbenes Chlorplatinat $(C_9H_{10}N_2O\cdot HCl)_2PtCl_4$, das in Alkohol unverändert löslich ist, durch Wasser jedoch in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Benzenylhydrazoximphenylaethyliden $C_6H_5C\begin{matrix}=NO\\ -NH\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (36) entsteht aus Phenylacetaldehyd und Benzenylamidoxim. — Feine, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 136°. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht dagegen in Aether, Chloroform, Benzol; aus letzterer Lösung wird es durch Ligroin als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Salzsäure und Alkali spalten in die Componenten; Kaliumpermanganat erzeugt Benzenylazoximphenylaethenyl.

Benzenylhydrazoximpropyliden, $C_6H_5C\begin{matrix}=NO\\ -NH\end{matrix}>CH\cdot C_2H_5$, entsteht aus Benzenylamidoxim und Propionaldehyd. — Weisse Krystalle (aus heissem Wasser) vom Schmp. 64°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Salzsäure und Alkalien bewirken Spaltung in die Componenten. — Kaliumpermanganat führt die Substanz in Benzenylazoximpropenyl über.

Benzenylhydrazoximisobutyliden, $C_6H_5C\begin{matrix}=NO\\ -NH\end{matrix}>CH\cdot CH\cdot(CH_3)_2$ entsteht aus Benzenylamidoxim und Isobutylaldehyd. — Lange, glänzende, seidenweiche Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 96° schmelzen, nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind; desgleichen lösen warmes Ligroïn und kalte concentrirte Salzsäure. Erwärmen mit Säuren, sowie Behandeln mit Alkalien bewirken Spaltung. Kaliumpermanganat erzeugt Benzenylazoximisobutenyl.

Benzenylhydrazoximisoamyliden, $C_6H_5C\begin{matrix}=NO\\ -NH\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, entsteht aus Benzenylamidoxim und Valeraldehyd. — Feine, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 83°. Nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser und in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich. — Kaliumpermanganat erzeugt Benzenylazoximisoamenyl.

Benzenylhydrazoximsaliciden, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup NO \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{smallmatrix}\overset{1}{C}H\cdot C_6H_4\overset{2}{O}H$, entsteht aus Benzenylamidoxim und Salicylaldehyd. — Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 155°. Löslich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. Liefert mit Kaliumpermanganat Benzenylazoximsalicenyl.

Benzenylanilidoxim, $C_6H_5C(=NOH)(NHC_6H_5)$ (18), wird erhalten aus Thiobenzanilid, salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (vergl. Benzenylamidoxim: Darstellung).

Feine weisse Nadeln. Schmp. 136°. Löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Löst sich in Säuren und Alkalien.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2O$, HCl, giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Das Benzenylanilidoxim löst sich unter starker Salzsäureentwicklung in Benzoylchlorid auf und bildet damit Benzoylbenzenylanilidoxim, $C_6H_5C(=NO\cdot COC_6H_5)(NHC_6H_5)$. Glänzende, verfilzte, weisse Nadeln. Schmp. 116°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Natronlauge; wird von Salzsäure schwer aufgenommen.

Erwärmt man die absolut alkoholische Lösung des Benzenylanilidoxims mit Natriumäthylat und Jodäthyl, so bildet sich der Aethylester, $C_6H_5C(=NOC_2H_5$ (NHC_6H_5). Schmp. 56°. Färbt sich nach kurzer Zeit roth.

Chlorkohlensäureester führt das Anilidoxim über in Benzenylphenylimidoximcarbonyl, $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown N\cdot C_6H_5 \diagup\end{smallmatrix}CO$. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylanilidoxim (38). Lange, weisse Nadeln. Schmp. 166—167°.

Schwer löslich in Ligroïn, nicht in Wasser. Wird weder von Säuren noch von Basen aufgenommen.

Mit Kaliumcyanat bildet Benzenylanilidoxim Benzenyluranilidoxim, C_6H_5C $(=NOH)(NC_6H_5\cdot CO\cdot NH_2)$ (?) (cf. 19). Gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzpunkt 165—167°.

Mit Chloral vereinigt sich Benzenylanilidoxim zu einer Doppelverbindung, $C_6H_5\cdot C(:NOH)(\cdot NHC_6H_5)CCl_3COH$. — Schmp. 128—130°. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser wie durch starke Säuren in die Componenten zerlegt (38).

Das Benzenylanilidoxim ist nicht im Stande, Azoxim zu bilden; es reagirt überhaupt erheblich träger als Benzenylamidoxim.

Benzenyl-p-toluidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(\cdot\overset{4}{N}HC_6H_4\overset{1}{C}H_3)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thiobenztoluidid. — Lange, weisse Nadeln. Schmp. 176°. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sowie in Säuren und Basen, aus welch' letzteren Lösungen es beim Neutralisiren wieder herausfällt.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O$, HCl bildet weisse in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Chlorkohlensäureäther erzeugt mit dem Toluidoxim Benzenyl-p-toluylimidoximcarbonyl $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N - O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C_6H_4CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 163°, die nicht in Wasser, in Säuren und Alkalien, wohl aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn löslich sind (38).

Benzenyl-o-Toluidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(\cdot \overset{1}{N}H \cdot C_6H_4\overset{2}{C}H_3)$ entsteht aus Thiobenz-o-Toluidid, Hydroxylaminchlorhydrat und überschüssigem Alkali. — Sechsseitige Säulen. Schmp. 147° (39).

p-Homobenzenylamidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(=NOH)(=NH_2)$ (20), entsteht durch direkte Vereinigung des p-Methylbenzonitrils mit Hydroxylamin.

Weisse Blättchen. Schmp. 145—146°. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig; bei raschem Erhitzen zerfällt es unter Rückbildung des Nitrils. Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Bildet mit Schwefelkohlenstoff die Verbindung $C_9H_8N_2S_2$, die (aus Alkohol) in gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln krystallisirt (40).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O$, HCl, bildet farblose, bei 186—187° schmelzende Prismen.

Das Natriumsalz, $C_8H_9NaN_2O$, wird erhalten, wenn man die Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumäthylat und Amidoxim in absolutem Alkohol mit Aether fällt. Es scheidet sich als weisse, krystallinische Masse ab, ist sehr hygroskopisch und zerfällt an feuchter Luft in Natriumhydrat und p-Homobenzenylamidoxim.

Die Ester erhält man durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Alkylhalogenid. Dieselben sind unsersetzt flüchtig; werden aus Säurelösungen durch Zusatz von Alkalien gefällt, von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder gelöst.

Methylester, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(11)}{C}(=NOCH_3)(NH_2)$. Bei 85° schmelzende Nadeln.

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(=NOC_2H_5)(NH\ )$. Schmp. 64°. Nadeln.

Mit Benzoylchlorid reagirt p-Homobenzenylamidoxim unter Bildung von Benzoyl-p-homobenzenylamidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(=NOCO \cdot C_6H_5)(NH_2)$, vom Schmp. 173°, das über seinen Schmelzpunkt erhitzt, Wasser abspaltet und in p-Homobenzenylazoximbenzenyl, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}{\lessgtr}^{N \cdot O}_{N}{\gtrless}C \cdot C_6H_5$ — Schmp. 103° — übergeht. —

p-Homobenzenylazoximäthenyl, $\overset{(4)}{C}H_3C_6H_4\overset{(1)}{C}{\lessgtr}^{NO}_{N}{\gtrless}CCH_3$, entsteht durch Kochen des Amidoxims mit Essigsäureanhydrid. — Weisse Prismen; Schmp. 80°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Säuren und Alkalien nicht löslich (43).

Di-p-homobenzenylazoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}{\lessgtr}^{N \cdot O}_{N}{\gtrless}\overset{(1)}{C} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(4)}{C}H_3$, entsteht durch Erhitzen des Amidoxims mit Eisessig. — Lange, weisse Nadeln (aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt). Schmp. 135°. Unlöslich in Wasser (43).

p-Homobenzenylazoximacetäthenyl, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4\overset{(1)}{C}{\lessgtr}^{N \cdot O}_{N}{\gtrless}C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, entsteht aus dem Amidoxim und Acetessigester. — Weisse Nadeln. Schmp. 97° (43).

p-Homobenzenyläthoximchlorid, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)Cl$, entsteht bei der Wechselwirkung von p-Homobenzenylamidoximäthylester (1 Mol.), Salzsäure (2 Mol.), und Natriumnitrit (1 Mol.) — Gelbes Oel; Siedep. um 200°. Löslich in Alkohol und Aether (43).

p-Homobenzenyläthoximbromid, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)Br$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die bromwasserstoffsaure Lösung des p-Homobenzenylamidoximäthylesters. — Schwer flüssiges, braunes Oel, das sich um 155° zersetzt.

p-Benzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}{<}{\overset{N \cdot O}{N}}{>}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, wird durch Zusammenschmelzen von p-Homobenzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid gewonnen. — Feine, weisse Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmp. 138·5° (43).

p-Homobenzenyluramidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NOH)(\cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$, entsteht, wenn man in wässriger Lösung äquimolekulare Mengen salzsauren Amidoxims und Kaliumcyanat mit einander mischt. — Feine, weisse Nadeln. Schmp. 170°. Schwer löslich in Wasser (43).

p-Homobenzenylphenylthiouramidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4C(:NOH)(NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5)$, entsteht aus dem Amidoxim und Phenylsenföl. — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 190°.

p-Homobenzenylphenyluramidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH \cdot CO \cdot NHC_6C_5)$, entsteht aus dem Amidoxim und Phenylisocyanat. — Weisse, flockige Krystalle. Schmp. 155°.

p-Homobenzenylamidoximkohlensäureäthylester, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(NH_2)$, bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Chlorkohlensäureäthylester (1 Mol.) mit p-Homobenzenylamidoxim (2 Mol.) zusammenbringt. — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 130° (43).

p-Homobenzenylimidoximcarbonyl, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}{<}{\overset{N \cdot O}{NH}}{>}CO$, wird direkt erhalten, wenn man Chlorkohlensäureäthylester auf das trockne Amidoxim unter gelindem Erwärmen einwirken lässt. — Weisse Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 220° (43).

Aethyliden-p-homobenzenylamidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}{\overset{N \cdot O}{NH}}{>}CH \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Acetaldehyd auf das Amidoxim. — Schmp. 127·5° (43).

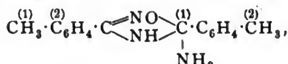
o-Homobenzenylamidoxim, $\overset{(2)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht aus o-Homobenzonitril und Hydroxylamin (40). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 149·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Der Aethylester, $\overset{(2)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$, wird durch Digestion der Natriumverbindung des Amidoxims mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung gewonnen. — Weisse, prismatische Krystalle. Schmp. 140°.

Benzoyl-o-homobenzenylamidoxim, $\overset{(2)}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{(1)}{C}(:NO \cdot COC_6H_5)(\cdot NH_2)$, aus dem Amidoxim und Benzoylchlorid, bildet Nadeln vom Schmp. 145°.

o-Homobenzenylazoximbenzenyl, $\overset{(2)}{C}H_3C_6H_4\overset{(1)}{C}{<}{\overset{N O}{N}}{>}CC_6H_5$, entsteht durch Lösen der Benzoylverbindung in concentrirter Schwefelsäure und Fällen durch Wasser nach eintägigem Stehen. — Lange, weisse, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln vom Schmp. 80°, die in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind (43).

o-Homobenzenylhydrazoximamido-o-homobenzyliden,



entsteht aus dem Amidoxim und diazobenzolsulfonsaurem Natrium. — Mikroskopische Prismen. Schmp. 109—110° (41). Nicht löslich in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht in Chloroform, Benzol und Alkohol, weniger in Aether. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 100° tritt Spaltung ein in o-Toluylsäure, o-Tolunitril und das Amidoxim; ebenso spaltet FEHLING'sche Lösung. Die Verbindung ist in der Hitze nicht beständig.

o-Homobenzoyl-o-homobenzenylamidoxim, $\overset{(1)}{C}H_3 \cdot C_6H_4C(:NO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_3)(\cdot NH_2)$, entsteht beim Zusammenbringen von o-Homobenzenylamidoxim mit o-Toluylsäurechlorid. — Seideglänzende, asbestähnliche, weisse Nadeln (aus heissem Alkohol); Schmp. 117—118°. Fast unlöslich in Wasser, nicht löslich in Alkalien. Bei 180° geht die Verbindung unter Wasserabspaltung über in

Di-o-homobenzenylazoxim, $\overset{2}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C} \begin{matrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{matrix} \overset{1}{C} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{C}H_3$. Seideartige, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 58—59°. Leicht flüchtig mit Wasser- und mit Alkoholdämpfen; sehr leicht sublimirbar (41).

Xylenylamidoxim, $(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)C_6H_3\overset{1}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, bildet sich aus dem Xylylsäurenitril und Hydroxylamin bei 5—6 stündigem Erhitzen in Verschlussflaschen auf 80—85°. — Weisse Nadeln. Schmp. 178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser (44).

Xylenylamidoximaethylester, $(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)C_6H_3\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(NH_2)$, wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Amidoxims erhalten. — Weisse Nadeln. Schmp. 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

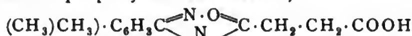
Benzoylxylenylamidoxim, $CH_3 \cdot CH_3 \cdot C_6H_3C(:NOCO \cdot C_6H_5)(NH_2)$, wird gewonnen, wenn man Benzoylchlorid direkt auf trocknes Amidoxim wirken lässt. — Weisse Krystalle. Schmp. 158°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn. Geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung über in

Xylenylazoximbenzenyl, $(CH_3)(CH_3)C_6H_3C \begin{matrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{matrix} C \cdot C_6H_5$. Schwach gelb gefärbte Krystallschuppen. Schmp. 98°. Leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetylxylenylamidoxim, $CH_3CH_3C_6H_3C(:NOCOCH_3)(NH_2)$, entsteht aus Acetylchlorid und Amidoxim. — Kleine, weisse Nadeln. Schmp. 189°. Schwer löslich in Aether.

Xylenylazoximaethenyl, $(CH_3)(CH_3) \cdot C_6H_3 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{matrix} C \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von Xylenylamidoxim mit Acetanhydrid. — Krystalle vom Schmp. 89°.

Xylenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



entsteht durch Zusammenschmelzen von Xylenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid. — Lange, weisse Nadeln. Schmp. 112°. Bildet mit Basen gut krystallisirende Salze.

Xylenylamidoximkohlensäureäthylester, $(CH_3)(CH_3)C_6H_3 \cdot C(:NO CO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Xylenylamidoxim. — Weisse Nadeln. Schmp. 142°. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt.

Xylenylimidoximcarbonyl, $(CH_3)(CH_3) \cdot C_6H_3 \cdot C\begin{smallmatrix} \diagup N \cdot O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{smallmatrix}CO$, entsteht, wenn man Xylenylamidoxim mit Chlorkohlensäureester erhitzt. — Büschelförmig gruppirte Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 182°. Besitzt deutlich saure Eigenschaften.

Chloralxylenylamidoxim, $(CH_3)CH_3) \cdot C_6H_3C(:NOH)(NH_2)CCl_3COH$, entsteht durch Anlagerung von Chloral an Xylenylamidoxim. — Weisse Krystallschuppen (aus Benzollösung durch Ligroïn gefällt). Schmp. 112°. Wird von Wasser und verdünnten Säuren in die Componenten zerlegt.

Xylenyluramidoxim, $(CH_3)(CH_3) \cdot C_6H_3 \cdot C(:NOH)(NH \cdot CO \cdot NH_2)$, entsteht, wenn man wässrige Lösungen äquivalenter Mengen von Xylenylamidoximchlorhydrat und Kaliumcyanat vermischt. — Weisse Krystallschuppen. Schmelzpunkt 155°. Löst sich in Säuren und Alkalien; ist schwer löslich in Wasser.

Xylenylphenyluramidoxim, $(CH_3)(CH_3) \cdot C_6H_3C(:NOH)(\cdot NH \cdot CONH C_6H_5)$ entsteht aus dem Amidoxim und Carbanil. — Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol) Schmp. 138°. Löst sich in Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder gefällt.

Xylenylphenylthiouramidoxim, $(CH_3)(CH_3)C_6H_3 \cdot C(:NOH) \cdot (NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5)$, entsteht aus Xylenylamidoxim und Phenylsenföl. — Hellgelbe Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmp. 150°. Wird von Alkalien kaum aufgenommen (44).

Phenyläthenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot CH_2 - C(=NOH) - NH_2$ (22), wird aus Benzylcyanid und Hydroxylamin dargestellt.

Darstellung. Benzylcyanid wird in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat in Wasser und der zur Bindung der Salzsäure nötigen Menge Soda 36—48 Stunden in verschlossenen Flaschen bei 40—50° sich selbst überlassen. Alsdann wird filtrirt, und das Filtrat im Vacuum so weit eingedampft, dass das Amidoxim sich als Oelschicht von der Kochsalzlösung trennt. In der Kälte erstarrt das Oel zu einer weissen Krystallmasse, die sich von der Kochsalzlösung mechanisch trennen lässt. Ausbeute ca. 40—50 § der theoretischen.

Dünne, prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 67°. Die Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$, bildet weisse, glasartige, flache Prismen vom Schmp. 155°.

Durch Benzoylchlorid geht das Amidoxim über in Benzoylphenyläthenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(=NOCOC_6H_5)NH_2$. Prismatische Stäbchen. Schmp. 144°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Essigsäure-Anhydrid führt das Phenyläthenylamidoxim über in Acetylphenyläthenylamidoxim, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix} \diagup\!\!= NOCOCH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$. Schmp. 124°.

Die beiden letzten Körper zeigen, im Gegensatz zu den analogen Verbindungen anderer Amidoxime, eine grosse Beständigkeit und geringe Neigung zur Azoximbildung. Weder durch wasserentziehende Mittel noch durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird ein Zerfall in der erwarteten Richtung erzielt. Dagegen gehen sie leicht in Azoxim über, wenn man sie anhaltend mit Wasser kocht und dann mit Wasserdämpfen übertreibt:

Phenyläthenylazoximbenzenyl, $C_6H_5CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NO \searrow}{\searrow N \nearrow}C-C_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmp. 82°. Hat weder saure noch basische Eigenschaften; zeigt sowohl gegen starke Säuren als auch gegen Alkalien bedeutende Widerstandsfähigkeit. Zersetzt sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

Phenyläthenylazoximäthenyl, $C_6H_5CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NO \searrow}{\searrow N \nearrow}C-CH_3$, durch Kochen der Acetylverbindung mit Wasser zu erhalten, ist ein bei 262° siedendes gelblichbraunes Oel.

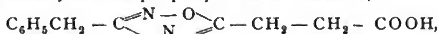
Phenyläthenylamidoximäthylester, $C_6H_5CH_2C(=NOC_2H_5)NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Amidoxims. Flache Prismen. Schmp. 58°.

Benzylester, $C_6H_5CH_2C(NOCH_2C_6H_5)NH_2$, wird durch Digestion des Natriumsalzes mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt. Prismen. Schmp. 55°.

Phenyläthenyl-phenyluramidoxim, $C_6H_5CH_2C(=NOH)(NH\cdot CONHC_6H_5)$ (?), erhält man durch Einwirkung von Phenylcyanat auf das Amidoxim. — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 123°. Unlöslich in Wasser, aus alkoholischer Lösung dadurch zu fällen.

Aethylester, $C_6H_5-CH_2-C(NH-CO-NHC_6H_5)(=NOC_2H_5)$ (?) (23). Weisse Nadeln. Schmp. 148°.

Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



$$C_6H_5CH_2-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N-O \searrow}{\searrow N \nearrow}C-CH_2-CH_2-COOH,$$

aus dem Amidoxim und Bernsteinsäure-Anhydrid. Prismatische Stäbchen. Schmelzpunkt 59—60°. Giebt ein blaugrünes Kupfersalz, $(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2Cu$, und ein weisses Silbersalz, $C_{12}H_{11}N_2O_3Ag$.

Phenyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5-CH_2(OH)C(NOH)NH_2$, wird dargestellt aus Benzaldehydcyanhydrin und Hydroxylamin (1, 24). Schmp. 158—159°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren sinkt der Schmelzpunkt, weil das Amidoxim dadurch angegriffen wird. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung blutroth. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2\cdot HCl$.

Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Amidoxim und Natriumalkoholat, so scheidet sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirten Nadeln ein saures Natriumsalz $C_{16}H_{19}NaN_4O_4$ ab.

Acetylverbindung, $C_6H_5CH(OH)C(=NO\cdot COCH_3)NH_2$. Kleine, wasserhelle Krystalle. Schmp. 140° unter Zersetzung.

Phenyloxäthenylazoximäthenyl, $C_6H_5-CH(OH)-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow N-O \searrow}{\searrow N \nearrow}C\cdot CH_3$, durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit viel Wasser auf dem Wasserbade zu erhalten. Durchsichtige Nadeln. Schmp. 65°.

Diacetylverbindung, $C_6H_5CH(OCOCH_3)C(NOCOCH_3)NH_2$, wird dargestellt durch Erhitzen des Amidoxims mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Feine weisse Blättchen oder kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 113°. Wendet man einen zu grossen Ueberschuss von Acetylchlorid an, so erhält man

Acetylphenyloxäthenylazoximäthenyl,



$$C_6H_5CH(OCOCH_3)-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NO \searrow}{\searrow N \nearrow}C-CH_3.$$

Feine weisse Nadeln. Schmp. 52°.

Benzoylphenyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5CH(OH)C(NOCOC_6H_5)NH_2$, aus dem Amidoxim und Benzoylchlorid. Aeusserst feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 148—149° unter Zersetzung. Geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid über in

Benzoyl-acetyl-phenyläthenylamidoxim, $C_6H_5CH(OCOCH_3)C(NOCOC_6H_5)NH_2$ (?). Schmp. 165°.

Phenyloxäthenylamidoximäthylester, $C_6H_5 \cdot CH(OH)C(NOC_2H_5)NH_2$, aus Amidoxim, Natriumäthylat und Jodätbyl in absolut alkoholischer Lösung. Feine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 89°.

Benzylester, $C_6H_5CH(OH)C(NOCH_2C_6H_5)NH_2$, aus dem Amidoxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Kleine, weisse Nadeln. Schmp. 102—103°.

Phenyloxäthenyluramidoxim, $C_6H_5CH(OH)C(NOH)(NHCONH_2)$(?) (25), erhält man aus salzsaurem Amidoxim und Kaliumcyanat. Feine, kurze Nadeln. Schmp. 127°.

Phenyloxäthenyl-phenyluramidoxim, $C_6H_5CH(OH)C(NOH)(NHCONHC_6H_5)$ (?), aus Amidoxim und Carbanil zu erhalten. Kleine, weisse Nadeln. Schmp. 155°.

Aethylester, $C_6H_5CH(OH)C(NOC_2H_5)(NHCONHC_6H_5)$, wird erhalten durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen von Phenyloxäthenylamidoximäthylester und Carbanil. Weisse, undurchsichtige Nadeln. Schmp. 119°.

Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthylester, $C_6H_5CH(OH)C(NH_2)(=NOCO_2C_2H_5)$. Kleine, weisse Nadeln. Schmp. 106—107°.

Durch Einwirken von Phosgen auf Phenyloxäthenylamidoxim entsteht das Carbonylderivat des letzteren $[C_6H_5CH(OH)C(NH_2)(=NO-)]_2CO$. Weisse, silberglänzende Blättchen. Schmp. 131°.

Phenylvinyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5CH=CH-CH(OH)-C(=NOH)(-NH_2)$ (26), entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtaldehydcyanhydrin bei 7°. Krystallisirt in weissen, schweren Blättchen und in dicken, harten Nadeln, die sich bei 136° zu zersetzen beginnen und bei 141° zu einer schwarzen, öligen Masse zerfliessen.

Phenylallenylamidoxim, $C_6H_5-CH=CH-C(=NOH)(-NH_2)$, wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtsäurenitril dargestellt (26). Es bildet stäbchenförmige, abgeschrägte Prismen, die bei 93° schmelzen. Löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch langes Kochen mit Wasser zersetzt.

Chlorhydrat, $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl$, bildet concentrisch gruppirte, flache Prismen, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet concentrisch gruppirte Nadeln und ist in Alkohol löslich.

Mit Benzoylchlorid bildet das Amidoxim Benzoylphenylallenylamidoxim, $C_6H_5-CH=CH-C(=NOCO \cdot C_6H_5)(-NH_2)$. Feine Nädelchen, die bei 160° schmelzen und beim Kochen mit Wasser übergehen in

Phenylallenylazoximbenzenyl, $C_6H_5-CH=CH-C{\lesssim}^{NO}_{N}{\gtrsim}C \cdot C_6H_5$.

Dasselbe entsteht auch, wenn man die vorige Verbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Feine, weisse Nadeln (aus mässig verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 102°.

Durch Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Essigsäure-Anhydrid geht das Amidoxim über in

Phenylallenylazoximäthenyl, $C_6H_5-CH=CH-C\begin{smallmatrix}\diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C-CH_3$. Schmp. 78°. Sublimirt unzersetzt.

Phenylallenylamidoximmethylester, $C_6H_5-CH=CH-C(=NOCH_3)(-NH_2)$. Schmp. 98°.

Aethylester, $C_6H_5-CH=CH-C(=NOC_2H_5)(-NH_2)$, schmilzt hei 83°.

Phenylallenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure, $C_6H_5-CH=CH-C\begin{smallmatrix}\diagup NO \diagdown \\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C-CH_2-CH_2-CO_2H$, entsteht aus dem Amidoxim und Bernsteinsäure-Anhydrid. Schmp. 114°. Sehr beständig. Bildet leicht lösliche Alkalisalze; Silbersalz wird als weisses Pulver gefällt; es ist in heissem Wasser etwas löslich, erleidet dabei aber eine theilweise Zersetzung.

Phenylallenyläthoximnitrit, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NOC_2H_5)(O\cdot NO)$, entsteht, wenn man die Auflösung des Phenylallenylamidoximäthylesters (1 Mol.) in verdünnter Schwefelsäure (2 Mol.) unter starker Abkühlung mit einer Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) behandelt. — Kleine Nadeln. Schmp. 61°. Verpufft bei schnellem Erhitzen und beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure. Ist sehr leicht zersetzlich (45).

Phenylallenyläthoximchlorid, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NOC_2H_5)Cl$, entsteht, wenn man zu dem in überschüssiger Salzsäure gelösten Amidoximäthylester bei gewöhnlicher Temperatur Natriumnitrit bringt. — Oel; mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; fast unlöslich in Wasser; wird von Alkalien und Säuren bei kurzem Erwärmen nicht angegriffen. Sein

Dibromid, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C(:NOC_2H_5)Cl$, entsteht durch Erwärmen mit einem geringen Ueberschuss von Brom. — Erstarrendes Oel, unlöslich in Wasser, dadurch aus alkoholischer Lösung fällbar (45).

Phenylallenylphenyluramidoxim, $C_6H_5CH:CH\cdot C(:NOH)(NH.CO\cdot NHC_6H_5)$, entsteht aus Phenylallenylamidoxim und Carbanil. — Weisse Nadeln. Schmp. 158—59°. Wird sehr schwer von Salzsäure und kaum von Alkalilauge aufgenommen (45).

Phenylallenylphenyluramidoximäthylester, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:NOC_2H_5)(\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)$, bildet sich beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Phenylallenylamidoximäthylester und Carbanil. — Weisse Nadeln vom Schmp. 155—56°. Unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalilauge; kaum löslich in Salzsäure (45).

Phenylallenyluramidoxim, $C_6H_5CH:CH\cdot C(:NOH)(NH\cdot CO\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Phenylallenylamidoximchlorhydrat. — Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 158—159°. Bildet mit Säuren Salze und löst sich auch in Alkalien. Durch einen Ueberschuss concentrirter Säuren und Alkalien tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Zerlegung in die Componenten ein (45).

Phenylallenyluramidoximkohlensäureäthylester, $C_6H_5CH:CH\cdot C(:NOCO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$, gewinnt man, indem man unter Umschwenken zur Auflösung von Phenylallenylamidoxim (2 Mol.) in Benzol Chlorkohlensäureäthylester (1 Mol.) tropfen lässt. — Krystalle vom Schmp. 101°. Unlöslich in Wasser. Geht durch Erwärmen mit Kalilauge über in

Phenyallenylimidoximcarbonyl, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{smallmatrix}CO$; das-

selbe entsteht auch unter Abspaltung von Alkohol, wenn man die vorige Verbindung über ihren Schmelzpunkt erhitzt; sowie bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Amidoxim in der Wärme. — Feine Nadeln. Schmelzpunkt 199—200°. Unlöslich in kaltem Wasser; die wässrige Lösung reagirt sauer. Neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak, so wird darin durch Silbernitrat ein weisser, durch Kupfersulfat ein grünlicher Niederschlag hervorgerufen (45).

m-Nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_4(\overset{3}{N}O_2)-\overset{1}{C}(=NOH)NH_2$, wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf m-Nitrobenzonitril dargestellt (27). Schmelzpunkt 174°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nach längerem Stehen fleischfarben gefällt.

Chlorhydrat, $C_7N_7N_3O_3$, HCl, — weiss krystallinisch — giebt mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz, $(C_7H_7N_3O_3\cdot HCl)_2PtCl_4$.

Aethylester, $C_6H_4\cdot NO_2-C(=NOC_2H_5)NH_2$. Hellgelbe, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt etwas tiefer liegt, als die mittlere Zimmertemperatur.

Benzylester, $C_6H_4NO_2C(NOCH_2C_6H_5)NH_2$, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 58°.

m-Nitrobenzenylazoximäthenyl, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C\cdot CH_3$, bildet weisse Nadeln vom Schmp. 109°.

m-Nitrobenzenylazoximbenzenyl, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C\cdot C_6H_5$. Weisse Nadeln. Schmp. 160°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser.

Mit Chlorkohlensäureäthylester bildet das Amidoxim die Verbindung $C_6H_4\cdot NO_2\cdot C(N_2H_2O\cdot CO_2C_2H_5)$. Weisse Nadeln. Schmp. 151—153°.

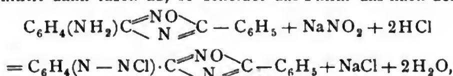
m-Amidobenzenylamidoxim (27), $C_6H_4(NH_2)C(:NOH)\cdot(NH_2)$, entsteht durch Reduction von m-Nitrobenzenylamidoxim mit Zinnchlorür und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Krystalle.

Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_2, HCl)\cdot C(=NOH)(NH_2\cdot HCl)$, bildet prismatische Krystalle.

m-Amidobenzenylazoximbenzenyl, $C_6H_4(NH_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C-C_6H_5$, entsteht aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohre bei 100°. Lange, sublimirbare, bei 143° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser. Bildet mit Mineralsäuren äusserst schwer lösliche Salze. Auf Zusatz von Platinchlorid, Goldchlorid, Zinntetrachlorid zur Lösung des Chlorhydrats entstehen im Wasser unlösliche Doppelsalze.

Benzoylderivat, $C_6H_4(NH-COC_6H_5)C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C-C_6H_5$, bildet Nadeln, die bei 213° schmelzen.

Uebergiesst man das m-Amidobenzenylazoximbenzenyl mit Salzsäure vom spec. Cew. 0·10, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, fügt allmählich Natriumnitrit zu und schüttelt unter sehr gelindem Erwärmen um, bis Lösung erfolgt ist, filtrirt dann rasch ab, so scheidet das Filtrat das nach der Gleichung:



$$C_6H_4(NH_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C-C_6H_5+NaNO_2+2HCl$$
$$=C_6H_4(N-NCl)\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N}C-C_6H_5+NaCl+2H_2O,$$

gebildete Diazochlorid in Krystallen aus. Dasselbe ist ziemlich beständig, lässt sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden. Erhitzt, verbrennt es lebhaft, ohne zu explodiren.

Erhitzt man das Filtrat, ohne die Abscheidung des Diazochlorids abzuwarten, allmählich, so tritt Stickstoffentwicklung ein, die Flüssigkeit trübt sich und scheidet beim Erkalten gelbe Flocken von

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl, $C_6H_4(OH)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C - C_6H_5$, aus. Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 163°. Kaum löslich in siedendem Wasser. Unzersetzt sublimirbar. Leicht löslich in NaOH.

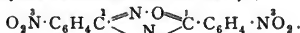
Aethylester, $C_6H_4(OC_2H_5)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C - C_6H_5$. Wollige Krystallmasse. Schmp. 71°.

m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-m-nitrobenzyliden,



entsteht beim Behandeln von m-Nitrobenzenylamidoxim mit diazobenzoesulfonsaurem Natrium. — Schwach gelb gefärbte Flocken; Schmp. 150—51°. Aeusserst schwer oder nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Kochen mit Alkalien in m-Nitrobenzenylamidoxim und m-Nitrobenzonitril gespalten (41). Durch concentrirte Schwefelsäure sowie durch einmaliges Aufkochen mit Essig wird die Verbindung gespalten in Ammoniak und

m-Nitrobenzenylazoxim-m-nitrobenzenyl,



Dasselbe entsteht auch durch Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf m-Nitrobenzylamidoxim. — Weisse, perlmutterglänzende, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol); sublimirt in feinen Nadeln. Schmp. 168°. Schwer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, mässig in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (41).

p-Nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_4(\cdot \overset{(4)}{N}O_2)\cdot \overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$ (47), entsteht durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda auf p-Nitrobenzonitril. — Nadeln vom Schmp. 169°.

Das Chlorhydrat, $C_7H_7N_3O_3\cdot HCl$, bildet weisse, concentrisch gruppirte hygroskopische Nadeln (aus Wasser), die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

Der Aethylester, $C_6H_4(NO_2)C(:NOC_2H_5)(NH_2)$, entsteht aus dem Amidoxim, Natriumalkoholat und Jodäthyl. — Grosse, gelbe, prismatische Krystalle. Schmp. 59—60°. Zeigt nur basische Eigenschaften.

p-Nitrobenzenylazoximaethenyl, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C\cdot CH_3$, entsteht aus dem Amidoxim und Acetanhydrid. — Weisse, silberglänzende Blättchen. Schmp. 144°. Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Es ist ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

p-Nitrobenzenylazoximbenzenyl, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C\cdot C_6H_5$, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Amidoxim dargestellt. — Kleine, weisse, filzige Nädelchen vom Schmp. 198°. Bei langsamem Erwärmen sublimirt es ohne Zersetzung; hei raschem Erhitzen verpufft es. Wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen.

p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthylester, $C_6H_4(NO_2)C(NO\cdot CO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Amidoxim (beide in Chloroformlösung). — Kleine, filzige Nadeln. Schmp. 169°. Geht durch Kochen mit Alkalien sowie mit Wasser, auch durch Erhitzen über in

p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup}CO$, das auch durch Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf das Amidoxim in der Wärme entsteht. — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol), Schmp. 286°. Zeigt nur saure Eigenschaften und wird weder von Salpetersäure noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen.

Carbonyldi-p-nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_4(NO_2)C(NH_2)(:NO\cdot OC\cdot ON:)(H_2N)C(O_2N)C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Kohlenoxychlorid in Benzollösung auf das trockne Amidoxim. — Gelbliche Nädelchen. — Schmelzpunkt 232°. Geht durch Erwärmen mit Alkalien in p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl über.

Aethyliden-p-nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup}CHCH_3$, entsteht aus dem Amidoxim und Acetaldehyd. — Grosse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 153°. Wird durch Oxydationsmittel in p-Nitrobenzenylazoximäthenyl übergeführt. Durch concentrirte Salzsäure wird der Körper in seine Componenten zerlegt. Durch Alkalien entsteht in der Hitze ein bei 252° schmelzender Körper.

Monochloräthyliden-p-nitrobenzenylamidoxim,

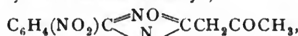


$$C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup}CHCH_2Cl,$$

entsteht durch Einwirkung von Monochloracetaldehyd auf das Amidoxim. — Kleine, glasglänzende, gelbe Blättchen. Schmp. 176°.

p-Nitrobenzenyläthoximnitrit, $C_6H_4(NO_2)C(:NO\cdot C_2H_5)ONO$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die schwefelsaure Lösung des Amidoxims. — Gelbliche Flocken, die bei 55° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Aeusserst zersetzlich und explosiv.

p-Nitrobenzenylazoximacetäthenyl,



$$C_6H_4(NO_2)C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}CCH_2COCH_3,$$

entsteht durch Kochen des Amidoxims mit Acetessigester. — Glasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 140°. Nahezu unlöslich in Wasser. Zerfällt durch heisse Alkalien in Essigsäure und p-Nitrobenzenylazoximäthenyl.

p-Amidobenzenylamidoxim, $C_6H_4(\overset{(4)}{N}H_2)\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, bildet sich durch Reduction des Nitroamidoxims mit Zinnchlorür und Salzsäure. — Gelbe Blättchen, die sich bei 160° bräunen und bei 174° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9N_3O\cdot HCl$, bildet prismatische, hygroskopische Krystalle.

p-Methyl-o-nitrobenzenylamidoxim, $C_6H_3(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}O_2)\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Methyl-o-nitrobenzonitril gewonnen, doch geht die Reaction schwierig vor sich (48). — Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 161°. Unlöslich in Ligroïn.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9N_3O_3\cdot HCl$, ist eine weisse, krystallinische Masse.

p-Methyl-o-amidobenzenylamidoxim, $C_6H_3(\overset{(2)}{N}H_2)(\overset{(4)}{C}H_3)C(:NOH)(NH_2)$, entsteht aus dem vorigen durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. — Braune Flocken vom Schmp. 166°.

Salicenylamidoxim, $\overset{(2)}{(HO)}C_6H_4\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, wird durch Kochen der alkoholischen Lösung von Salicylthioamid mit wässrigen, concentrirten Lösungen von Hydroxylaminhydrochlorat und Soda dargestellt (50). — Dicke, farblose, büschelförmige Nadeln vom Schmp. 98—99°.

Das luftbeständige Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2\cdot HCl$, schmilzt bei 175°.

Das Chloroplatinat, $(C_7H_8N_2O_2HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, undeutliche Krystalle.

Durch Behandeln mit 1 resp. 2 Mol. Natriumäthylat werden die Natriumsalze, $C_7H_7N_2O_2Na$ resp. $C_7H_6N_2O_2Na_2$, als weisse, hygroskopische Pulver gewonnen.

Kupfersulfat erzeugt in der wässrigen Amidoximlösung das Salz $C_{14}H_{14}N_4O_4\cdot Cu$.

Dibromsalicenylamidoxim, $\overset{(2)}{(HO)}C_6H_2\cdot Br_2\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromsalicylthioamid gewonnen. Es bildet weisse, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 180°.

Liefert mit Kupfersulfat das Salz $(C_7H_5N_2O_2Br_2)_2Cu_2$

Salicenylamidoximsulfonsäure, $(HO_3S)\overset{(2)}{(HO)}C_6H_3\cdot\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Amidoxim bei 150°. — Harte, weisse, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze sind leicht löslich. — Das Baryumsalz, $C_7H_7N_2SO_5)_2Ba$, bildet undeutliche Krystalle (50).

Benzoylsalicenylamidoxim, $OH\cdot C_6H_4C(NO\cdot COC_6H_5)(NH_2)$; Nadeln, die bei 173° schmelzen. Geht bei wenig höherer Temperatur, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser über in

Salicenylazoximbenzenyl, $OH\cdot C_6H_4C\begin{matrix}\nearrow NO\searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C\cdot C_6H_5$, weisse Flocken, Schmp. 128°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien und in Soda. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Dibenzoylsalicenylamidoxim, $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)C_6H_4\cdot C(:NO\cdot COC_6H_5)(NH_2)$ (50).

Darstellung: Man löst 46 Theile Natrium in absolutem Alkohol, fügt 152 Theile des Amidoxims hinzu und lässt, nachdem Lösung eingetreten ist, 280 Theile Benzoylchlorid, in dem dreifachen Volum Aether gelöst, bei sorgfältiger Vermeidung von Temperaturerhöhung, zutröpfeln.

Kleine, weisse, undeutliche Krystalle. Schmp. 127°. Wird durch Alkalien gespalten. Unlöslich in Wasser. Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt und durch Behandeln mit Wasserdampf über in

Benzenylsalicenylazoximbenzenyl, $(C_6H_5CO\cdot O)C_6H_4C\begin{matrix}\nearrow NO\searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}CC_6H_5$. Die Verbindung entsteht auch, wenn man das Salicenylazoximbenzenyl in Alkohol mit äquivalenten Mengen Natriumalkoholat und Benzoylchlorid zusammenbringt. — Weisse, verfilzte Nadeln; Schmp. 120°. Unlöslich in Wasser und Säuren.

Acetylsalicenylamidoxim, $OH\cdot C_6H_4C(:NOCOCH_3)(NH_2)$. Weisse, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 117°. Geht durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, sowie durch Behandeln mit Wasserdämpfen über in

Salicenylazoximäthenyl, $HO\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\nearrow NO\searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3$, das am leichtesten durch zweistündiges Digeriren des Amidoxims mit der dreifachen Menge Acetanhydrid dargestellt wird. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 77°.

Acetylsalicenylazoximäthenyl, $C_6H_4(OCOCH_3)C\begin{matrix}\nearrow NO\searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}C\cdot CH_3$ wird dargestellt aus Salicenylazoximäthenyl, Natriumalkolat und Acetylchlorid (50).

— Weisse Nadeln. Schmp. 74°. Giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Alkalien verwandeln den Körper sofort in das Salicenylazoximäthenyl zurück.

Salicenylamidoximäthylester, $(HO)C_6H_4C(:NOC_2H_5)(NH_2)$, entsteht durch Digestion von Salicenylamidoxim mit Natriumäthylat und Jodäthyl (neben Aethylsalicenylamidoximäthylester; s. u.). — Farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, das bei gewöhnlichem Druck bei 278°, bei ca. 150 Millim. Druck bei 220° siedet. Geht in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrirt über in

Salicenyläthoximchlorid, $(OH)C_6H_4C(:NOC_2H_5)Cl$; wasserhelles Oel, das bei gewöhnlichem Druck bei 233—34°; bei ca. 20 Millim. Druck bei 178° siedet. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; löslich in Alkalien; wird durch Kochen dieser Lösungen zersetzt.

Aethylsalicenylamidoximäthylester, $(C_2H_5O)C_6H_4C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$ wird durch Digestion von 1 Mol. Salicenylamidoxim, 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Jodäthyl dargestellt. — Farbloses Oel; Siedep. bei 180 Millim. Druck 195°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

Salicenyluramidoxim, $(OH)C_6H_4C(:NOH)(\cdot NHCONH_2)$, entsteht aus Salicenylamidoximhydrochlorat und Kaliumcyanat. — Weisse, glänzende Blättchen. Schmp. 148° unter Zersetzung (50). Wird durch Kochen mit Wasser, sowie längeres Erhitzen auf etwas über 100° zersetzt.

Salicenylphenyluramidoxim, $(OH)C_6H_4C(:NOH)(\cdot NH\cdot CO\cdot NHC_6H_5)$, wird aus dem Amidoxim und Carbanil bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. — Atlasglänzende Blättchen, die, schnell erhitzt, bei 119° unter Zersetzung schmelzen (50).

Salicenylamidoximkohlensäureäthylester, $(OH)C_6H_4C(:NOCO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$ (51). — Weisse Nadeln. Schmp. 96°.

Salicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure, $(OH)C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NO \gtrless}{\quad N \quad}CCH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus dem Amidoxim und Bernsteinsäureanhydrid erhalten, bildet bei 116—117° schmelzende Krystalle (51).

Methylsalicenylamidoxim, $(CH_3O)C_6H_4C(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylsalicylonitril. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmp. 123°. Unlöslich in Ligroïn (51).

Methylsalicenylazoximbenzenyl, $(CH_3O)C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NO \gtrless}{\quad N \quad}C\cdot C_6H_5$, wird durch Erhitzen des Amidoxims mit Benzoylchlorid leicht erhalten. — Schmp. 117°. Unlöslich in Ligroïn.

Anisenylamidoxim, $\overset{(4)}{CH_3}O\cdot C_6H_4\overset{(1)}{C}(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht aus Hydroxylamin und Anisonitril (51).

Darstellung: Man mischt concentrirte wässrige Lösungen von 22 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16 Thln. krystallisirter Soda und fügt die alkoholische Lösung von 30 Thln. Anisonitril und so viel Alkohol hinzu, dass die Flüssigkeit klar erscheint. Dann digerirt man 6—8 Stunden in Verschlussflaschen im Wasserbade bei ca. 90°. Nachdem man die Flaschen noch ca. 12 Stunden sich selbst überlassen hat, dampft man den Alkohol ab, neutralisirt die zurückbleibende wässrige Lösung genau und filtrirt das dabei ausfallende Amidoxim ab.

Glänzende Schuppen (aus Benzol); Nadeln (aus heissem Wasser) vom Schmelzpunkt 122—123°.

Das Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2\cdot HCl$, schmilzt bei 168° unter Zersetzung.

Anisenylamidoximäthylester, $CH_3O\cdot C_6H_4C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Digestion des Amidoxims mit Natriumäthylat und Jodäthyl. — Feine Prismen. Schmp. 51—52°. Unlöslich in Ligroïn.

Acetylanisenylamidoxim, $CH_3O \cdot C_6H_4C(:NOCOCH_3)(NH_2)$, bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Acetylchlorid (1 Mol.) mit Anisenylamidoxim (2 Mol.) mischt. — Feine Prismen (aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt). Schmp. 106°. Schwer löslich in Benzol und in Aether. Geht durch Erhitzen für sich oder mit Wasser über in

Anisenylazoximäthenyl, $CH_3O \cdot C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C \cdot CH_3$, das auch durch Erwärmen des Amidoxims mit Acetanhydrid darstellbar ist. — Weisse Nadeln vom Schmp. 68°.

Aethylidenanisenylamidoxim, $CH_3O \cdot C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup}CH \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Acetaldehyd auf das Amidoxim. — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 127·5°.

Anisenylamidoximkohlensäureäthylester, $CH_3O \cdot C_6H_4C(\cdot NO \cdot CO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$, entsteht aus Chlorkohlensäureester und Anisenylamidoxim in der Kälte. — Weisse Blättchen. Schmp. 119—120°. Geht durch gelindes Erhitzen, sowie durch Alkalien in

Anisenylamidoximcarbonyl, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown NH \diagup}CO$, über, das auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Amidoxim in der Wärme darzustellen ist. — Weisse Krystallschuppen. Schmp. 208°.

Benzoylanisenylamidoxim, $CH_3O \cdot C_6H_4C \cdot (:NO \cdot COC_6H_5)(\cdot NH_2)$. — Schmp. 148°. Unlöslich in Ligroïn. Geht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in

Anisenylazoximbenzenyl, $CH_3O \cdot C_6H_4C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C \cdot C_6H_5$, über. — Weisse Blättchen. Schmp. 102·5°.

Anisenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wird durch Zusammenschmelzen äquimolecularer Mengen von Anisenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt. — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 140—41°.

Chinolin-p-methenylamidoxim, $C_9H_6N \cdot p \cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Cyanchinolin (52). — Schwach gelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas schwerer in Benzol, Chloroform und heissem Wasser; fast unlöslich in Ligroïn. Von Säuren wird es leicht, von Alkalien schwerer aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Neutralisiren wieder gefällt.

Es giebt die gewöhnlichen Amidoximreactionen: mit FEHLING'scher Lösung einen graugrünen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine tief rote Färbung, mit Silbernitrat eine weisse Fällung, die sich nach einiger Zeit schwärzt und beim Erwärmen einen schönen Silberspiegel absetzt.

Das Chlorhydrat, $C_9H_6N \cdot p \cdot C(:NOH)(\cdot NH_2) \cdot HCl$, bildet weisse, concentrisch gruppirte Nadeln.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_9N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Prismen.

Der Aethylester, $C_9H_8N \cdot p \cdot C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$, bildet feine, weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 85°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Chinolin-p-methenylamidoximkohlensäureäthylester, $C_9H_6N \cdot p \cdot C(:NOCO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$, wird durch Reaction zwischen Chlorkohlensäureester (1 Mol.) und Chinolin-p-methenylamidoxim (2 Mol.) in Chloroformlösung bei Ver-

meidung von Temperatursteigerung dargestellt. — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 97°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn. Geht durch Kochen mit Alkalien in

Chinolin-p-Methenylimidoximcarbonyl, $C_9H_6N\cdot p\cdot C\begin{smallmatrix}=NO\\ -NH\end{smallmatrix}>CO$, über, das auch direkt durch Digestion des Amidoxims mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester zu erhalten ist.

Acetylchinolin-p-methenylamidoxim, $C_9H_6N\cdot p\cdot C(:NOCOCH_3)(\cdot NH_2)$, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Amidoxim zu erhalten — bildet feine Nadeln (aus Benzol), die bei 115° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Durch Digestion mit Alkalien oder mit Wasser, sowie durch Wasser entziehende Mittel geht die Verbindung in

Chinolin-p-methenylazoximäthenyl, $C_9H_6N\cdot p\cdot C\begin{smallmatrix}=NO\\ -N\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3$, über, das auch erhalten wird, wenn man das Amidoxim in Acetanhydrid heiss löst. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 175°. Fast unlöslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung; die salzsaure Lösung wird durch Quecksilberchlorid, sowie durch Goldchlorid gefällt.

Chinolin-p-methenyluramidoxim, $C_9H_6N\cdot p\cdot C(:NOH)(NH\cdot CO\cdot NH_2)$, entsteht aus salzsaurem Amidoxim und Kaliumcyanat. — Feine, weisse Nädelchen (aus Wasser). Schmp. 164·5° unter Zersetzung. Wird schwer von Säuren, etwas leichter von Alkalien aufgenommen.

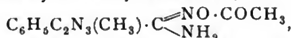
Chinolin-p-methenylazoximbenzenyl-p-carbonsäure, $C_9H_6N\cdot p\cdot C\begin{smallmatrix}=N\cdot O\\ -N\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_4\cdot COOH$, entsteht, wenn man das Amidoxim und Phtalsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen zusammenschmilzt. — Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 203°. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroïn (52).

Methylphenyltriazolamidoxim (Phenylmethyltriazenylamidoxim), $C_6H_5\cdot C_2N_3(CH_3)\cdot C(NOH)NH_2$ (28), entsteht aus Methylphenylcyantriazol und Hydroxylamin. Farblose, glimmernde Blätter. Schmp. 208—210°. Unlöslich in Ammoniak. Die Acetylverbindung bildet platte Nadeln, die bei 148° schmelzen.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_5O\cdot HCl$, bildet sich beim Auflösen des Amidoxims in Salzsäure; es liefert ein krystallinisches

Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}N_5O\cdot HCl)_2PtCl_4$, das bei 200—201° unter Gasentwicklung schmilzt (49).

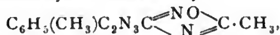
Acetylphenylmethyltriazenylamidoxim,



$$C_6H_5C_2N_3(CH_3)\cdot C\begin{smallmatrix}=NO\cdot COCH_3\\ -NH_2\end{smallmatrix},$$

entsteht bei gelindem Erwärmen des Amidoxims mit Acetanhydrid (49). — Platte Nädelchen (aus Benzol). Schmp. 148°. Sehr schwer löslich in Wasser und in Aether. Wird durch Kochen mit Kali zersetzt.

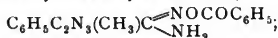
Phenylmethyltriazenylazoximäthenyl,



$$C_6H_5(CH_3)C_2N_3C\begin{smallmatrix}=NO\\ -N\end{smallmatrix}>C\cdot CH_3,$$

entsteht durch Kochen des Amidoxims mit Acetanhydrid (49). — Platte Nädelchen (aus Aether). Schmp. 105·5°. Besitzt basische Eigenschaften.

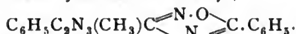
Benzoylphenylmethyltriazenylamidoxim,



$$C_6H_5C_2N_3(CH_3)C\begin{smallmatrix}=NOCOC_6H_5\\ -NH_2\end{smallmatrix};$$

glänzende, rektanguläre Täfelchen; Schmp. 183—183·5°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt über in

Phenylmethyltriazenylazoximbenzenyl,



$C_6H_5C_2N_3(CH_3)C\begin{smallmatrix}\diagup N\cdot O\diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C.C_6H_5$.

Farblose Nädelchen. Schmp. 166—167°. Aeusserst schwache Base.

Diphenyltriazenylamidoxim, $(C_6H_5)_2C_2N_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diphenylcyantriazol dargestellt (49). — Lange Nadeln (aus Wasser); farblose Prismen (aus Alkohol); Schmp. 213·5—214°.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_5O\cdot HCl$.

Acetyldiphenyltriazenylamidoxim, $(C_6H_5)_2C_2N_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NO\cdot COCH_3\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$; farblose, platte Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 176—177° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in Wasser.

Diphenyltriazenylazoximäthenyl, $(C_6H_5)_2C_2N_3C\begin{smallmatrix}\diagup NO\diagdown\\ \diagdown C \diagup\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$; farblose Prismen (aus Alkohol). Schmp. 152—153°. Schwer löslich in Aether, nicht in Wasser.

Benzoyldiphenyltriazenylamidoxim, $(C_6H_5)_2C_2N_3C\begin{smallmatrix}\diagup NO\cdot COC_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$; kleine Nädelchen (aus Alkohol), die unlöslich in Wasser sind und bei 179—179·5° schmelzen und dabei übergehen in

Diphenyltriazenylazoximbenzenyl, $(C_6H_5)_2C_2N_3C\begin{smallmatrix}\diagup NO\diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_5$; weisse Nädelchen; Schmp. 205.5—206°. Unlöslich in Wasser.

Phenyltetrazenylamidoxim, $C_6H_5\cdot CN_4C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ (49), entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylcyantetrazol. — Farblose, glänzende Schuppen, die unter Zersetzung bei 176—177.5° schmelzen. Giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Acetylverbindung, $C_6H_5\cdot CN_4C\begin{smallmatrix}\diagup NO\cdot COCH_3\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, bildet kleine, feine, in Wasser unlösliche Nädelchen vom Schmp. 202—203°; verpufft bei raschem Erhitzen und ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet.

Benzoylverbindung, $C_6H_5CN_4C\begin{smallmatrix}\diagup NO\cdot COC_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, bildet mikroskopische Nädelchen, die unter Zersetzung bei 205—206° schmelzen. Ebenfalls sehr beständig. Zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Acetylderivat (49).

α-Naphtamidoxim, $C_{10}H_7C\begin{smallmatrix}\diagup NOH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, s. Bd. VII, pag. 542, und (46).

β-Naphtamidoxim, s. Bd. VII, pag. 550.

Diamidoxime (54):

Oxalendiamidoxim, $(H_2N)(NOH:)C\cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht 1. durch Einwirkung von Cyan auf wässriges Hydroxylamin (53); 2. durch Einwirkung von Rubeanwasserstoff, CN, H_2S, auf Hydroxylamin (55); 3. durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyananilin (56, 57).

Darstellung: Zu einer Lösung von 50 Thln. Hydroxylaminchlorhydrat in 500 Thln. siedenden 90proc. Alkohols fügt man allmählich und unter häufigem Umrühren 100 Thle. festes Cyananilin, welche alsbald in Lösung gehen. In die rothe, stark nach Anilin riechende Flüssigkeit trägt man nun eine concentrirte, wässrige Lösung der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Soda und filtrirt. Die Abscheidung des Diamidoxims wird durch kräftiges Durchschütteln befördert (57).

Blendend weisse, concentrisch gruppirte Spiesse (aus siedendem Wasser). Schmp. 196° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime.

Dibenzoyloxalendiamidoxim, $(H_2N)(C_6H_5\cdot COON:)C\cdot C(:NOCO\cdot C_6H_5)(\cdot NH_2)$, gewinnt man durch allmähliches Eintragen von fein gepulvertem Oxalendiamidoxim in heisses Benzoylchlorid. — Schwach gelb gefärbte Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 217°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol (57).

Oxalendiazoximdibenzenyl, $H_5C_6\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot C_6H_5$, entsteht durch längeres Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit überschüssigem Benzoylchlorid (57). — Feine, weisse Nadeln. Schmp. 246°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Alkalilauge nehmen das Azoxim nicht auf, wohl aber concentrirte Schwefelsäure und Essigsäure; aus diesen Lösungen fällt es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es sublimirt in feinen Nadeln und verträgt mässiges Sieden, ohne sich zu ersetzen; auch vom Chromsäuregemisch wird es fast gar nicht angegriffen (57).

Diacetyloxalendiamidoxim, $(H_2N)(CH_3COON:)C\cdot C(:NOCOCH_3)(\cdot NH_2)$, wird durch Eintragen von gepulvertem Oxalendiamidoxim in siedendes Acetanhydrid dargestellt. — Weisse Nadeln vom Schmp. 184—187°. Wird von Säuren und Basen leicht zersetzt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, wird es zersetzt; durch Chromsäuregemisch verbrannt (57).

Oxalendiazoximdiäthenyl, $H_3C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C - C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$, gewinnt man durch längeres Erhitzen von Oxalendiamidoxim, bezw. der Diacetylverbindung mit Acetanhydrid. — Weisse Nadeln vom Schmp. 164—165°. Unlöslich in Aether und Ligroïn. Sublimirbar; wird durch concentrirte Säuren und Alkalien ziemlich leicht zersetzt (57).

Oxalendiamidoximdiäthylester, $(H_2N)(C_2H_5ON:)C\cdot C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Kochen von 1 Mol. Oxalendiamidoxim, 2 Mol. Jodäthyl und Natriumäthylat. — Feine, weisse Nadeln. Schmp. 114—115°. Unlöslich in kaltem Wasser.

Oxalendiazoximpropenyldi-ω-carbonsäure entsteht durch Erwärmen von 1 Mol. Diamidoxim mit 2 Mol. Bernsteinsäureanhydrid auf 140—150° im Schwefelsäurebade. — Fast weisse Nadeln (aus Wasser). Schmp. gegen 200°. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Die Alkalimetallsalze sind in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt Kupfersulfat einen körnigen, blaugrünen; Silbernitrat einen weissen, krystallinischen; Bleiacetat einen weissen, flockigen Niederschlag (57).

Oxalendiuramidoxim, $(H_2N\cdot CONH\cdot)(HON:)C\cdot C(:NOH)(\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$, entsteht aus dem Diamidoxim und Kaliumcyanat. — Feine, weisse, bei 191—192° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

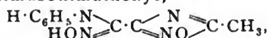
Oxalendiamidoximdikohlensäureäthylester, $(H_2N)(C_2H\ O_2C\cdot ON\cdot)C\cdot C(:NOCO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$; lange, dünne, weisse Nadeln (aus Wasser). Schmp. 168°. Sehr beständig (57).

Oxalenanilidoximamidoxim, $(HC_6H_5N\cdot)(HON:)C\cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$,

entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Cyananilin auf Hydroxylamin. — Weisse, sechsseitige Platten (aus Wasser); Schmp. 180°.

Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim, $(HC_6H_5N\cdot)(C_6H_5\cdot COON\cdot)C\cdot C(:NOCO\cdot C_6H_5)(\cdot NH_2)$; weisse, bei 189° schmelzende Nadeln.

Oxalenanilidoximazoximäthenyl,

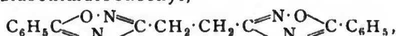


wird durch Lösen von Oxalenanilidoximamidoxim in heissem Acetanhydrid gewonnen. Es bildet feine, weisse, bei 172° schmelzende Nadeln (57).

Succinendiamidoxim, $(H_2N\cdot)(HON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylendicyanid. — Wasserhelle Krystalle (aus Wasser). Schmp. 188°. Unlöslich ir Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroïn (58).

Dibenzoylsuccinendiamidoxim, $(H_2N)(C_6H_5COON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOCOC_6H_5)(NH_2)$; weisse Nadeln vom Schmp. 192°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Aceton; leicht löslich in siedendem Amylalkohol.

Succinendiazoximdibenzenyl,



entsteht durch fünfstündiges Erhitzen der Dibenzoylverbindung mit Wasser im Rohre auf 150—160°. — Krystalle vom Schmp. 158—159°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroïn und Chloroform (58).

Diacetylsuccinendiamidoxim, $(H_2N\cdot)(CH_3\cdot CO\cdot ON:)C\cdot CH_2.CH_2\cdot C(:NOCOCH_3)(\cdot NH_2)$, entsteht aus dem Diamidoxim und Essigsäureanhydrid. — Weisse Schuppen. Schmp 167—168°.

Succinendiamidoximdiäthylester, $(H_2N\cdot)(C_2H_5ON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$; weisse Nadeln, die bei 119° schmelzen. Unlöslich in Alkalien und Ligroïn.

Succinendiuramidoxim, $(H_2NCO\cdot NH)(HON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:NOH)(\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2) + 2H_2O$, aus dem salzsauren Dimidoxim und Kaliumcyanat bereitet, bildet Nadeln, die, wasserfrei, bei 163·5° unter Zersetzung schmelzen.

Succinenimidodioxim, $\begin{array}{l} CH_2\cdot C{=}NOH \\ \mid \qquad\quad >NH \\ CH_2\cdot C{=}NOH \end{array} + 2H_2O$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Succinendiamidoxim und ausschliesslich, wenn man das Reactionsgemisch mehrere Tage bei 60—70° digerirt (58). — Ist in seinen Eigenschaften dem Diamidoxim sehr ähnlich; liefert aber ein beständiges Silbersalz, $C_4H_5N_3O_2Ag_2$; und wird durch Natronlauge, zumal in alkoholischer Lösung, erst blau, dann grün gefärbt.

Dibenzoylsuccinenimidodioxim, $\begin{array}{l} CH_2\cdot C{=}NO\cdot COC_6H_5 \\ \mid \qquad\quad >NH \\ CH_2\cdot C{=}NO\cdot COC_6H_5 \end{array}$. Bildet weisse Krystalle, die bei 187—189° schmelzen, kurz vorher unter Schwärzung zusammensintern.

Diacetylsuccinenimidodioxim, $\begin{array}{l} CH_2\cdot C{=}NO\cdot COCH_3 \\ \mid \qquad\quad >NH \\ CH_2\cdot C{=}NO\cdot COCH_3 \end{array}$, entsteht durch

Einwirkung von Acetanhydrid auf Succinenimidodioxim. — Weisses Krystallpulver vom Schmp. 170—71° (58).

Glutarendiamidoxim, $(H_2N\cdot)(HON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2C(:NOH)(\cdot NH_2) = H_2O$, entsteht neben Glutarenimidodioxim bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylencyanid. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmp. 233° (59).

Diacetylglutarendiamidoxim, $(H_2N)\cdot(CH_3CO\cdot ON:)C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 C(:NOCOCH_3)(\cdot NH_2)$; feine, weisse Nadeln. Schmp. 115°. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Glutarendiazoximdiäthenyl,



entsteht durch Erhitzen der vorigen Verbindung über ihren Schmelzpunkt oder mit Wasserdampf; sowie durch Lösen von Glutarendiamidoxim in heissem Acetanhydrid. — Feine Nädelchen. Schmp. 138—139°.

Glutarenimidodioxim, $(HON:)C\cdot CH_2.CH_2\cdot CH_2\cdot C(:NOH)$ (Ring über NH), entsteht neben dem Diamidoxim bei dessen Darstellung. — Krystallpulver. Schmp. 193°. Giebt keinen Silberspiegel.

Salze: Chlorhydrat — weisse Nadeln; Silbersalz, $C_5H_8N_3O_2Ag$ — weisser Niederschlag; Pikrat — gelbe Nadeln; Schmp. 175°.

Diacetylglutarenimidodioxim,



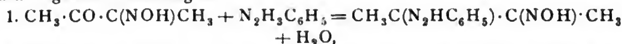
ist ein bei 127° schmelzendes Krystallpulver.

Dibenzoylglutarenimidodioxim,

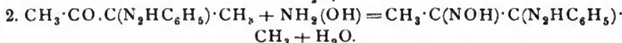


bildet zu Sternen gruppirte Nadeln, die bei 179—180° schmelzen (59).

Hydrazoxime, (H. v. Pechmann und K. Wehsarg, Ber. 21, pag. 2994), sind Verbindungen, die gleichzeitig Hydrazone und Oxime sind. Sie entstehen 1. durch Einführung von Phenylhydrazin in die Monoxime der Diketoverbindungen und 2. durch Fixirung von Hydroxylamin an Ketohydrazone (d. s. Hydrazone von Diketonen, in denen sich neben der Keton- die Hydrazingruppe befindet) nach folgenden Gleichungen:



$$1.\ CH_3\cdot CO\cdot C(NOH)CH_3 + N_2H_3C_6H_5 = CH_3C(N_2HC_6H_5)\cdot C(NOH)\cdot CH_3 + H_2O,$$



$$2.\ CH_3\cdot CO.C(N_2HC_6H_5)\cdot CH_3 + NH_2(OH) = CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(N_2HC_6H_5)\cdot CH_3 + H_2O.$$

Die Hydrazoxime sind fichtenholzfarbige bis intensiv gelbe Verbindungen, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnen. Von Alkali werden sie mit mehr oder weniger gelber Farbe aufgenommen. Durch Einwirkung von Säuren auf die Hydrazoxime der 1-2-Diketoverbindungen wird successive zuerst Hydroxylamin und dann Phenylhydrazin abgespalten, woraus hervorgeht, dass die Nitrosogruppe lockerer mit dem Carbonylkohlenstoff verbunden ist als die Hydrazingruppe.

Methylglyoxal-αω-hydrazoxim (Nitrosoacetonhydrazon), $CH_3\cdot C(N_2HC_6H_5)\cdot C(NOH)$, entsteht, wenn man Nitrosoaceton in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammenbringt — Fichtenholzfarbige Prismen oder Nadeln vom Schmp. 134°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol; nicht unlöslich in heissem Wasser. Die rothgelbe Lösung

in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blau. Durch concentrirte Salzsäure geht das Hydrazoxim in Methylglyoxalosazon (Schmp. 145°) über.

Diacetylhydrazoxim (Methylnitrosoacetonhydrazon), $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(NOH) \cdot CH_3$, entsteht aus Nitrosomethylaceton und Phenylhydrazin. — Grosse, durchscheinende Krystalle (aus absolutem Alkohol); fast farblose, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 158°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Eisenchlorid blauviolett. Durch concentrirte Salzsäure wird das Hydrazoxim in Diacetylhydrazon (Schmp. 132°) und Diacetylosazon (Schmp. 241—42°) gespalten.

Mesoxalaldehyd-αωω-hydrazondioxim (Dinitrosoacetonhydrazon), $CH(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(NOH)$, entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dinitrosoaceton. — Gelbe Nadeln, die bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser. Alkalien lösen das Hydrazoxim mit gelber, concentrirte Schwefelsäure mit orangegelber Farbe auf, die durch Eisenchlorid nicht verändert wird. Durch Zusammenstehen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht ein Monoacetat $C_9H_9(C_2H_3O)N_4O_2$, das durch Wasser als gelber, krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Dasselbe schmilzt bei 133° und wird von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen. Durch Kochen dieser Lösung oder des Acetats mit Wasser entsteht durch Austritt eines Mol. Essigsäure eine Verbindung $C_9H_8N_4O$.

Durch Einwirkung von Säuren lässt sich aus dem Hydrazoxim nur eine der beiden Nitrosogruppen als Hydroxylamin abspalten, während die andere unter Wasseraustritt in die Cyangruppe unter Bildung von Glyoxylylcyanid-α.hydrazon $COH \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CN$ (Schmp. 161°) übergeht:

1. $CH(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_5)CH(NOH) + H_2O = COH \cdot C(N_2HC_6H_5)CH(NOH) + NH_3O$,

2. $COH \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH(NOH) - H_2O = COH \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CN$.

Glyoxylylcyanid-αω-hydrazoxim, $CH(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CN$ entsteht, wenn man die berechneten Mengen Glyoxylylcyanidhydrazon und salzsaures Hydroxylamin nebt einigen Tropfen Salzsäure so lange in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler kocht, als der dabei entstehende, gelbe Niederschlag sich noch vermehrt. — Citronengelbe, schwerlösliche Nadeln, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen mit gelber Farbe, letztere Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Durch Chlorphosphor werden dem Hydrazoxim die Elemente des Wassers entzogen.

Methylphenylhydrazoxime entstehen wie die Hydrazoxime, wenn man statt Phenylhydrazin Methylphenylhydrazin anwendet. Diese Verbindungen sind orangegelb, sind leichter löslich und schmelzen niedriger als die entsprechenden Hydrazoxime; auch lösen sie sich schon in verdünnter Salzsäure auf. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erleiden sie dieselben Zersetzungen wie die Hydrazoxime.

Methylglyoxal-αω-Methylphenylhydrazoxim, $CH_3 \cdot C(N_2H_3CC_6H_5) \cdot CH(NOH)$, entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Nitrosoaceton mit einer Lösung von Methylphenylhydrazinsulfat und Natriumacetat versetzt, als gelbes, rasch erstarrendes Oel. — Orangegelbe, glänzende Prismen. Schmp. 148°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Mesoxalaldehyd-αωω-methylphenylhydrazondioxim (Dinitrosoacetonmethylphenylhydrazon), $CH(NOH) \cdot C(N_2CH_3C_6H_5) \cdot CH(NOH)$, entsteht wie die vorige Verbindung bei Anwendung von Dinitrosoaceton. — Orangegelbe

Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 137°. Die braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Durch kurzes Kochen mit Essigsäure-Anhydrid entsteht ein Acetat CH $(NO\cdot C_2H_3O)\cdot C(N_2CH_3C_6H_5)\cdot CN$ in gelben bei 121·5° schmelzenden Nadeln, die durch Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung der Acetylgruppe in ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Hydrazoxim, $CH(NOH)\cdot C(N_2CH_3C_6H_5)\cdot CN$, vom Schmp. 178° übergehen.

Versetzt man das Hydrazondioxim, in der siebenfachen Menge käuflichen Acetons gelöst, mit 7 Thln. concentrirter Salzsäure, so wird nach Beendigung der von selbst eintretenden Reaction durch Wasser Glyoxylcyanid-α-methylphenylhydrazon, $CHO\cdot C(N_2CH_3C_6H_5)CN$ (Schmp. 113·5°), gefällt. Dasselbe geht durch Hydroxylamin in das oben erwähnte, bei 178° schmelzende Hydrazoxim über. AHRENS.

Nitroverbindungen.*) Man versteht darunter organische Verbindungen, in welchen direct an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe — NO_2, die sog. Nitrogruppe, ersetzt ist. Die Bindung wird vermittelt durch den Stickstoff zum Unterschied von den isomeren Salpetrigsäureestern, in

*) 1) DESSAIGNES, Ann. d. Chem. 79, pag. 374; BREDT, Ber. 15, pag. 2318. 2) CHAMPION, PELLET, Bull de la soc. chim. 24, pag. 449. 3) TASSINARI, Ber. 11, pag. 2031. 4) LEWKOWITSCH, Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, pag. 161. 5) LIEBIG, Ann. d. Chem. 95, pag. 284. 6) E. BECKMANN, Ber. 19, pag. 993. 7) LOBRY DE BRUYN, Ber. 19, pag. 1370. 8) SCHISCHKOW, Ann. d. Chem. 119, pag. 247. 9) BEHREND, Ann. d. Chem. 229, pag. 32. 10) CHANCEL, Bull. de la soc. chim. 31, pag. 503. 11) MARIGNAC, Ann. d. Chem. 38, pag. 16. 12) BENEDIKT, Ann. d. Chem. 184, pag. 255. 13) KULLHEM, Ann. d. Chem. 163, pag. 231; KACHLER, ebenda 191, pag. 155. 14) FRIEDLÄNDER, LAZARUS, Ann. d. Chem. 229, pag. 233; FRIEDLÄNDER, MÄHLY, ebenda 229, pag. 210. 15) SIMON, Ann. d. Chem. 31, pag. 269; BLYTH u. HOFMANN, Ann. d. Chem. 53, pag. 297. 16) V. MEYER, Ann. d. Chem. 171, pag. 32. 17) V. MEYER, Ann. d. Chem. 171, pag. 21. 18) TSCHERNIAK, Ann. d. Chem. 180, pag. 155. 19) PRIEBS, Ann. d. Chem. 225, pag. 321. 20) V. MEYER, LOCHER, Ann. 180, pag. 163. 21) V. MEYER, Ann. d. Chem. 214, pag. 328. 22) CHANCEL, Ber. 16, pag. 1495. 23) G. CHANCEL, Ber. 18, pag. 217 R.; Compt. rend. 100, pag. 601. 24) V. MEYER, Ber. 9, pag. 701. 25) BERTHELOT, Bull. de la soc. chim. 31, pag. 354. 26) BERTHELOT, Ann. d. chim. [5] 9, pag. 316; Bull. de la soc. chim. 28, pag. 533. 27) SPINDLER, Ann. d. Chem. 224, pag. 283. 28) LAUBENHEIMER, Ber. 9, pag. 1828. 29) LAUBENHEIMER, Ber. 11, pag. 1155. 30) HEPP, Ann. d. Chem. 215, pag. 345. 31) HÜBNER, Ann. d. Chem. 222, pag. 73. 32) HÜBNER u. MENSCHING, Ann. d. Chem. 210, pag. 343. 33) SALKOWSKY, Ann. d, Chem. 163, pag. 55. 34) STOEHR, Ann. d. Chem. 225, pag. 87. 35) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 2, pag. 237. 36) ZININ, Ann. d. Chem. 44, pag. 283; Journ. f. prakt. Chem. 27, pag. 149. 37) MERZ u. WEITH, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 242. 38) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. d. Chem. 197, pag. 75; Ber. 10, pag. 1992; Ber. 11, pag. 2056; LAUBENHEIMER, Ber. 11, pag. 1156. 39) BÉCHAMP, Ann. de chim. [3] 42, pag. 186. 40) KEKULÉ, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 695. 41) ANSCHÜTZ u. HEUSLER, Ber. 19, pag. 2161. 42) SAYTZEW, Ann. d. Chem. 133, pag. 323. 43) BAUMHAUER, Ann. d. Chem. Suppl. VII, pag. 204. 44) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. d. Chem. 156, pag. 81; FITTIG, Ber. 8, pag. 15; FITTIG u. E. BÜCHNER, Ann. d. Chem. 188, pag. 14; HÜBNER u. ALSBERG, Ann. d. Chem. 156, pag. 312. 45) E. KOCK, Ber. 20, pag. 1567. 46) PFAFF, Ber. 16, pag. 1139. 47, LIEBERMANN, Ann. d. Chem. 183, pag. 264. 48) GABRIEL, Ber, 15, pag. 2299. 49) PFAUNDLER u. OPPENHEIM, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 470; SOMMARUGA, Ann. d. Chem. 157, pag. 335; HLASIWETZ, Ann. d. Chem. 110, pag. 289; BAEYER, Jahresber. 1859, pag. 458. 50) LIMPRICHT, Ber. 11, pag. 35. 51) SPINDLER, Ann. d. Chem. 224, pag. 289. 52) KÖNIGS, Ber. 12, pag. 448; A. CLAUS u. KRAMER, Ber. 18, pag. 1243. 53) DÖBNER u. V. MILLER, Ber. 17, pag. 1699.

welchen der Sauerstoff als bindungvermittelndes Element fungirt. Ganz allgemein findet also die Constitution der Nitroverbindungen ihren Ausdruck in der Formel $R - NO_2$, die der Salpetrigsäureester in der Formel $R - O \cdot NO$. Von letztern unterscheiden sich die Nitrokörper in charakteristischer Weise durch ihr Verhalten bei der Reduction. Während hierbei die Salpetrigsäureester zerfallen in Ammoniak und eine Hydroxylverbindung, findet ein solcher Zerfall nicht statt bei den Nitrokörpern, vielmehr gehen dieselben über in die Amidokörper; jede Nitrogruppe NO_2 liefert eine Amidgruppe NH_2.

Die Nitrogruppe ist von saurem Charakter; ihr Eintritt verleiht indifferenten Körpern den Charakter von Säuren, wie den Nitroäthanen, verstärkt den säureähnlichen Charakter, so in den Phenolen und vermag in Verbindungen von basischem Charakter diesen völlig aufzuheben, so im Dinitranilin. Indifferenten Körpern saure Eigenschaften zu verleihen vermag die Nitrogruppe indess nur dann, wenn das Kohlenstoffatom, an welches sie sich anlagert, noch Wasserstoff enthält, welcher dann unter ihrem Einfluss gleich Säurewasserstoff die Fähigkeit erhält, durch Metalle vertretbar zu sein. Je nach dem Vorhandensein von zweien, von einem oder gar keinem solchen vertretbaren, mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatom unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Nitroverbindungen, zu welch' letzteren naturgemäss sämmtliche Nitrokörper der aromatischen Reihe gehören. Die tertiären Nitroverbindungen indifferenter Körper sind natürlich gleichfalls indifferent, welche Indifferenz auch die grosse Verschiedenheit bedingt im chemischen Verhalten der Nitroderivate der fetten und der aromatischen Reihe.

Auch in der Bildungsweise der Nitroverbindungen zeigen die Körper der Benzolreihe auffallende Verschiedenheit von den Fettkörpern. Am allgemeinsten vollzieht sich die Bildung von Nitrokörpern bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf organische Verbindungen, wobei unter Bildung von Wasser die NO_2-gruppe eintritt an Stelle von Wasserstoff:



$$R \cdot H + HNO_3 = R \cdot NO_2 + H_2O.$$

Die Reaction wird vielfach befördert durch die Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, welche zur Bindung des auftretenden Wassers dient und findet fast ausnahmslos statt in der aromatischen Reihe; die Körper der Fettreihe hingegen erscheinen nur in vereinzelten Fällen hierzu befähigt.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

In der Fettreihe kennt man nur Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen — die Nitroäthane, $C_nH_{2n+1}(NO_2)$, und Nitroalkylene, $C_nH_{2n-1}(NO_2)$ — sowie Nitrosäuren. Von letzteren lassen sich einige höhere Fettsäuren auf dem Wege der directen Nitrirung darstellen, so die Nitroisovaleriansäure, $C_4H_8(NO_2)COOH$ (1), die Nitrostearinsäure, $C_{15}H_{30}(NO_2)COOH$ (2); indess bestreitet Lewkowitsch (4) die Bildung von Nitroderivaten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stearinsäure, sowie aut Capronsäure. Bekannt ist auch die Bildung der sogen. Knallsäure resp. des Knallquecksilbers, $CHg(NO_2).CN$(?), bei der Einwirkung von Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd auf Alkohol (5, 6, 7).

Im übrigen wurde directe Nitrirung in der Fettreihe nur noch in vereinzelten Fällen beobachtet bei einigen Körpern, wie die Bildung von Tetranitromethan (Nitrokohlenstoff), $C(NO_2)_4$, beim Lösen von Nitroform, $CH(NO_2)_3$, in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, von Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), $C_4H_3(NO_2)N_2O_3$, bei Einwirkung von

rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure. In ähnlicher Weise entsteht auch unter gleichzeitiger Oxydation einer Methylgruppe zur Carboxylgruppe aus Methyluracil, $C\,H_6N_2O_2$, die Nitrouracilcarbonsäure, $C\,H_3(NO_2)N_2O_4$ (9). Unter solch' gleichzeitig oxydirender Wirkung der Salpetersäure liefern die kohlenstoffreicheren Ketone $(C_nH_{2n+1})_2CO$ mit concentrirter Salpetersäure neben den bei der Oxydation zu erwartenden Fettsäuren Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}; so entsteht das unsymmetrische Dinitroäthan, $CH_3\cdot CH(NO_2)_2$, aus Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, (10) das α-Dinitropropan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$, aus Butyron, $(C_3H_7)_2CO$, (10) etc. Auf noch tiefer eingreifender, zersetzenderer Wirkung der Salpetersäure beruht die Bildung von Dichlordinitromethan, $C(NO_2)Cl_2$, aus Napthalindichlorid (11), von Tribromdinitropropionsäure aus Tribromphloroglucin (12), von Dinitrocapronsäure bei anhaltendem Kochen von Kampfer mit Salpetersäure (13) etc. Endlich wurde noch in einigen Fällen der Eintritt einer Nitrogruppe in die fette Seitenkette einer aromatischen Verbindung beobachtet bei der Zimmtsäure und dem Styrol. Die m-Nitrozimmtsäure giebt beim weiteren Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure bei niedriger Temperatur α-Meta-dinitrozimmtsäure, $C_6H_4(\overset{m}{N}O_2)\cdot CH = C(NO_2)\cdot CO_2H$; ebenso verhält sich die p-Nitrozimmtsäure (14). Das Styrol liefert beim Kochen mit Salpetersäure Nitrostyrol, ω-Phenylnitroäthylen, $C_6H_5\cdot CH{:}CH(NO_2)$ (15).

Hiermit dürften die Fälle der directen Nitrirung von Körpern der Fettreihe so ziemlich erschöpft sein. Die so erhaltenen Nitroverbindungen stehen meist vereinzelt da und wurden grossentheils durch Zufall erhalten. Eine Gewinnungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit bildet also die Einwirkung von Salpetersäure in der Fettreihe nicht. Dagegen bietet sich eine solche in der Behandlung von Alkylhalogeniden, am besten Jodiden, mit salpetrigsaurem Silber (nach V. MEYER). Sie führte namentlich zur Darstellung der Nitroäthane; Nitrosäuren entstehen nur aus gewissen halogensubstituirten Fettsäuren mittelst Silbernitrit:



$$CH_3\cdot J + AgNO_2 = CH_3\cdot NO_2 + AgJ,$$



$$CH_2\cdot J - CH_2 - COOH + AgNO_2 = CH_2\cdot NO_2 - CH_2 - COOH + AgJ.$$

Diese Reaction verläuft indess keineswegs so glatt im Sinne vorstehender Gleichungen. Neben den Nitrokohlenwasserstoffen entstehen meist grössere oder geringere Mengen der isomeren Salpetrigsäureester, oft fast ausschliesslich, und ist deren Bildung namentlich abhängig von der Natur des Halogenalkyls. Im allgemeinen entsteht um so mehr des Nitrokörpers, je höher das mit Halogen verbundene Kohlenstoffatom hydrogenisirt ist und umgekehrt. So liefert Methyljodid mit Silbernitrit ausschliesslich Nitromethan (16), Aethyljodid dagegen Nitroäthan und Aethylnitrit in ziemlich gleichem Mengenverhältniss (17), ebenso dessen nächste Homologen, während das Tertiär-butyljodid im wesentlichen Salpetrigsäureester liefert und nur sehr wenig Nitrobutan (18). Die vorwiegende Bildung von Salpetrigsäureestern läuft also parallel mit der Leichtigkeit der Abspaltung von Halogenwasserstoff unter Bildung von Alkylenen und könnte man demnach die Esterbildung betrachten als die Folge der Alkylenbildung, beruhend auf der Addition von salpetriger Säure an die in erster Phase entstandenen Alkylene (18); doch entsteht im Widerspruch mit den Additionsregeln aus Propyljodid nur Propylnitrit und Nitropropan, kein Isopropylderivat.

Zur Darstellung der Mononitroderivate nach dieser Methode geht man meist von den Jodüren aus, in seltenen Fällen von Bromüren. Um die Anfangs oft sehr heftige Reaction zu mildern, kann man dem Silbernitrit Sand zumischen und unter Anwendung eines Rückflusskühlers das Jodid zutropfen lassen; zum Schluss unterstützt man durch Wärme. Die Trennung

von Nitroderivat und Salpetrigsäureester bietet wenig Schwierigkeiten, da letztere bedeutend niedriger sieden, ebenso auch etwa beigemengte Alkylene. Auch die Säurenatur der Nitrokörper lässt sich mit Vortheil benutzen zu ihrer Abscheidung; mit alkoholischer Natronlauge scheiden sich in Alkohol schwer lösliche Natronsalze ab.

Die Nitroäthane sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeiten, die sich von den isomeren Salpetrigsäureestern unterscheiden durch ihr höheres specifisches Gewicht, ihren bedeutend höheren Siedepunkt, sowie ihre Beständigkeit gegen Alkalien. Wie alle Nitrokörper sind sie mehr oder weniger explosiv, besonders bei raschem Erhitzen. Beim Behandeln mit Wasserstoff *in statu nascendi*, also mit Zinn und Salzsäure (Essigsäure und Eisen) bleibt die Kohlenstoff-Stickstoffbindung meist erhalten und es entstehen durch Uebergang der Nitrogruppe in die Amidogruppe $-NH_2$ Alkoholbasen:



$$CH_3 \cdot NO_2 + 3H_2 = CH_3 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Die Nitroäthane besitzen einen säureähnlichen Charakter, indem der mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff leicht durch Metall vertreten werden kann, doch nie mehr als 1 Atom auf einmal. Bei der Unlöslichkeit der Natriumsalze in Alkohol erfolgt besonders leicht die Vertretung von Wasserstoff durch Natrium beim Behandeln mit alkoholischem Natron:

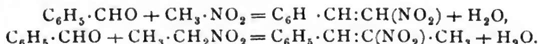


$$CH_3 \cdot CH_2(NO_2) + NaOC_2H_5 = CH_3 \cdot CHNa(NO_2) + C_2H_5OH.$$

Dieser säurebildende Einfluss der Nitrogruppe wird natürlich noch erhöht durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe oder von Halogen, erstreckt sich aber stets nur auf den am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoff.

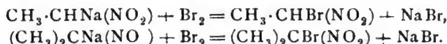
Wie schon eingangs erwähnt unterscheidet man primäre $R \cdot CH_2(NO_2)$, secundäre $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}CH(NO_2)$ und tertiäre $\begin{matrix} R \\ R_1C(NO_2) \\ R_2 \end{matrix}$ Nitroäthane, je nachdem dieselben zwei, eines oder gar kein vertretbares Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoffatom mit der Nitrogruppe enthalten. Nur die beiden ersteren zeigen natürlich sauren Charakter, während die tertiären Nitroäthane indifferente und in Alkalien unlösliche Körper vorstellen.

Wie hinsichtlich der Bildung von Natriumverbindungen zeigen primäre Nitroparaffine auch in ihrer Reactionsfähigkeit mit Aldehyden grosse Aehnlichkeit mit den Malon- und Acetessigestern, bei welch' letzteren die Carbonylgruppen in Bezug auf Beweglichkeit der Methylenwasserstoffatome die gleiche Rolle spielen, wie hier die Nitrogruppe. So entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan und etwas Chlorzink auf 160° Nitrostyrol (Phenylnitroäthylen), mit Nitroäthan wird Phenylnitropropylen gebildet (19):



$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot NO_2 = C_6H \cdot CH{:}CH(NO_2) + H_2O,$$
$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_2NO_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(NO_2) \cdot CH_3 + H_2O.$$

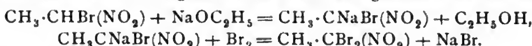
Beim Behandeln der Alkalisalze der primären und secundären Nitroäthane mit Chlor resp. Brom tritt Halogen an die Stelle des Natriums und man erhält chlor- resp. bromsubstituirte Nitrokörper:



$$CH_3 \cdot CHNa(NO_2) + Br_2 = CH_3 \cdot CHBr(NO_2) + NaBr,$$
$$(CH_3)_2CNa(NO\ ) + Br_2 = (CH_3)_2CBr(NO_2) + NaBr.$$

Auf diese Weise entsteht aus einem secundären Nitroäthan ein indifferenter Körper, aus einem primären dagegen ein halogensubstituirtes Nitroaethan secundärer Natur, das noch ein vertretbares H-Atom enthält, stark saure Eigenschaften

zeigt und leicht Metallsalze bildet, aus welchen dann durch Halogen neue und zwar jetzt indifferente dihalogensubstituirte Derivate gewonnen werden können:



$$CH_3\cdot CHBr(NO_2) + NaOC_2H_5 = CH_3\cdot CNaBr(NO_2) + C_2H_5OH,$$
$$CH_3CNaBr(NO_2) + Br_2 = CH_3\cdot CBr_2(NO_2) + NaBr.$$

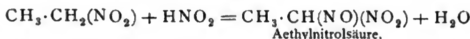
Demnach liefert ein primäres Nitroäthan bei abwechselnder Behandlung mit Alkali und Brom zunächst ein saures Monobromderivat, dann ein indifferentes Dibromderivat, ein secundäres Nitroäthan dagegen nur ein und zwar indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrokörper vermögen natürlich keine Bromderivate zu bilden.

In ihrem Verhalten gegen Salzsäure unterscheiden sich gleichfalls die primären und secundären Nitroäthane. Während letztere verharzen (20), zerfallen erstere beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° unter Wasseraufnahme glatt in eine Fettsäure und Hydroxylamin:



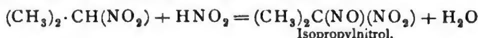
$$CH_3\cdot CH_2(NO_2) + H_2O = CH_3\cdot COOH + NH_2OH.$$

Am interessantesten indess ist ihr verschiedenes Verhalten gegen salpetrige Säure resp. salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure. Während auch hier wieder die tertiären Nitroäthane gleich den tertiären Aminen indifferent sich zeigen, auch keinerlei Färbung geben, erhält man aus den primären und secundären Körpern Nitrosoderivate. Je nach ihrer Abstammung von primären oder secundären Nitroäthanen zeigen sie noch den Charakter von Säuren und werden Nitrolsäuren genannt:



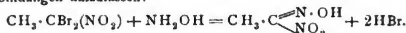
$$CH_3\cdot CH_2(NO_2) + HNO_2 = \underset{\text{Aethylnitrolsäure,}}{CH_3\cdot CH(NO)(NO_2)} + H_2O$$

oder sind indifferent und führen den Namen Nitrole:



$$(CH_3)_2\cdot CH(NO_2) + HNO_2 = \underset{\text{Isopropylnitrol.}}{(CH_3)_2C(NO)(NO_2)} + H_2O$$

Nitrolsäuren. Zur Darstellung der Nitrolsäuren mischt man die primären Nitroäthane mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali in concentrirter Kalilauge und setzt verdünnte Schwefelsäure zu. Die Lösung färbt sich anfangs intensiv roth, die Farbe der Alkalisalze der Nitrolsäuren, welche bei Säureüberschuss verschwindet. Ausserdem entstehen Nitrolsäuren noch aus den Dibromnitroäthanen (s. oben) mit Hydroxylamin und wären demnach als Isonitroso- oder Oximidoverbindungen aufzufassen:



$$CH_3\cdot CBr_2(NO_2) + NH_2OH = CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}=N\cdot OH\\ \diagdown NO_2\end{smallmatrix} + 2HBr.$$

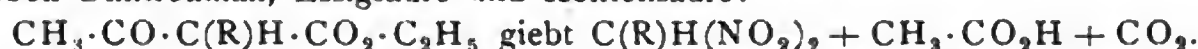
Die Nitrolsäuren sind farblose oder schwach gelblich gefärbte, feste, krystallinische Körper, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Sie sind starke Säuren und lösen sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe (charakteristische Reaction) zu wenig beständigen Salzen. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt sie schon in der Kälte in Fettsäure und Oxyde des Stickstoffs. Durch Reductionsmittel wie Zinn und Salzsäure werden sie gleichfalls zerlegt in Fettsäure und Hydroxylamin. Durch Einwirkung von Natriumamalgam aber entstehen Körper, welche wohl den Azokörpern der Benzolreihe entsprechen, so aus Aethylnitrolsäure die sogen. Aethylazaurolsäure, Nitrosoazoäthan (?), $CH_3\cdot CH(NO)\cdot N = N\cdot CH(NO)\cdot CH_3$ (21).

Die Nitrole, $\begin{smallmatrix}R\\R\end{smallmatrix} C(NO)(NO_2)$, entstehen in gleicher Weise aus secundären Nitroäthanen, wie die Nitrolsäuren aus primären und sind aufzufassen als Nitroso-Nitroverbindungen. Wie bei den Nitrolsäuren eine dunkelrothe, so tritt hier eine dunkelblaue Färbung auf.

Die Nitrole sind ebenfalls feste, und in festem Zustande farblose, krystalli-

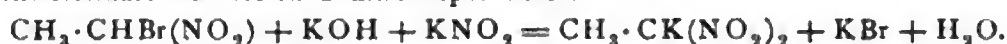
nische Körper, die beim Erhitzen zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen (charakteristische Reaction). Auch ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Chloroform sind blau. Es sind indifferente, neutrale Körper, die sich weder in Wasser und Säuren, noch in Alkalien lösen. Chromsäure oxydirt sie in essigsaurer Lösung zu Dinitroäthanen.

Die Dinitroverbindungen der Fettreihe enthalten beide Nitrogruppen zumeist an ein und demselben Kohlenstoffatom, entsprechen also der allgemeinen Formel $R\cdot CH(NO_2)_2$ resp. $RR_1C(NO_2)_2$, und entstehen, wie bereits oben erwähnt, bei directer Nitrirung von Ketonen unter gleichzeitiger Spaltung derselben und in ähnlicher Weise auch aus alkylirten Acetessigestern (22), sowie aus secundären Alkoholen (23) mit Ausnahme des Isopropylalkohols, indem hierbei durch die gleichzeitig oxydirende Wirkung der Salpetersäure ebenso Spaltung erfolgt, wie bei den Ketonen. So entsteht aus Methylbutylcarbinol, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CHOH$, das Dinitrobutan, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$. Die alkylirten Acetessigester geben Dinitroäthan, Essigsäure und Kohlensäure:



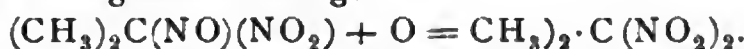
$$CH_3\cdot CO\cdot C(R)H\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \text{ giebt } C(R)H(NO_2)_2 + CH_3\cdot CO_2H + CO_2.$$

Nach der Methode von V. Meyer können Dinitrokörper erhalten werden aus den Mononitroderivaten, indem man dieselben mittelst Alkali und Brom überführt in Monobromnitroderivate und diese mit salpetrigsaurem Kali behandelt. Man löst zu diesem Zweck das Monobromnitroäthan in Alkohol, fügt Kaliumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zu und hierauf alkoholische Kalilauge, worauf die Abscheidung des Dinitroproductes als Kalisalz erfolgt, das dann mittelst Schwefelsäure den freien Dinitrokörper liefert:



$$CH_3\cdot CHBr(NO_2) + KOH + KNO_2 = CH_3\cdot CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O.$$

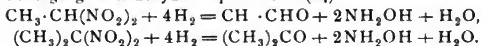
Die gleichen Dinitroäthane entstehen auch aus den Nitrolen bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung:



$$(CH_3)_2C(NO)(NO_2) + O = CH_3)_2\cdot C(NO_2)_2.$$

Aus Alkyldihalogeniden und Silbernitrit könnten solche Dinitroverbindungen nicht dargestellt werden.

Die Dinitroäthane sind theils flüssige, theils feste Körper, enthalten die beiden Nitrogruppen nach Art ihrer Entstehung meist am gleichen Kohlenstoffatom und zeigen stark saure oder neutrale Eigenschaften, je nachdem ihre Zusammensetzung der allgemeinen Formel $R\cdot CH(NO_2)_2$ oder $\begin{matrix}R\\ R_1\end{matrix} C(NO_2)_2$ entspricht, je nachdem sie also noch vertretbaren Wasserstoff enthalten oder nicht. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geben sie ihre beiden Stickstoffatome als Hydroxylamin ab unter Uebergang in Aldehyde resp. Ketone (24):



$$CH_3\cdot CH(NO_2)_2 + 4H_2 = CH\ \cdot CHO + 2NH_2OH + H_2O,$$
$$(CH_3)_2C(NO_2)_2 + 4H_2 = (CH_3)_2CO + 2NH_2OH + H_2O.$$

Diese Produkte können indess weitere Umsetzungen erleiden unter Bildung von Ammoniak und Fettsäure z. B.:



$$CH_3\cdot CHO + NH_2OH = CH_3\cdot COOH + NH_3.$$

Aromatische Nitrokörper.

Im Gegensatz zur Fettreihe gehört es zu den allgemeinsten Eigenschaften aller Körperklassen der aromatischen Reihe, mittelst Salpetersäure leicht Nitrosubstitutionsprodukte zu liefern, eine Reaction, wie sie von gleich allseitiger Anwendbarkeit sich kaum wiederfinden dürfte. Selbst so leicht der Oxydation unterliegende Körper wie Aldehyde und Ketone werden, wenigstens bei Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung, zunächst nitrirt. Die Nitrirung, der Eintritt der

Nitrogruppe an Stelle von Wasserstoff, erfolgt stets im Benzolkern, nie in der Seitenkette, ausgenommen bei der m- und p-Nitrozimmtsäure (14) und dem Styrol (15). Bezüglich der Ausbeuten sind die Resultate meist sehr befriedigend, wenn auch durch die gleichzeitige Bildung von Isomeren deren Reindarstellung oft erschwert wird.

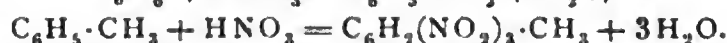
Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder minder leicht in concentrirter Salpetersäure, dagegen wenig in Wasser. Man kann also Nitroderivate im allgemeinen darstellen, indem man den zu nitrirenden Körper in concentrirte Salpetersäure einträgt und die Lösung nöthigenfalls noch erwärmt. Bei zureichender Concentration fällt dann das Nitrirungsprodukt spontan aus oder aber es erfolgt seine Abscheidung auf Zusatz von Wasser mit Ausnahme der in Wasser leicht löslichen nitrirten Sulfonsäuren.

Zumeist wird concentrirte oder rauchende Salpetersäure benutzt zur Nitrirung. Bei einigen Körperklassen, so namentlich bei den Amidokörpern und Phenolen, sowie den Oxysäuren erfolgt die Nitrirung so leicht, dass gleich mehrere Nitrogruppen eintreten unter Bildung von Di- und Triderivaten. Zur Gewinnung von Monoderivaten ist dann Verdünnung der Salpetersäure nothwendig; man verwendet hierzu Wasser oder Eisessig, auch Alkohol.

Bei dem Nitrirungsvorgang wird für jede eintretende Nitrogruppe 1 Mol. Wasser ausgeschieden:



$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O,$$



$$C_6H_5 \cdot CH_3 + HNO_3 = C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH_3 + 3H_2O.$$

Durch diese Wasserbildung wird die Wirkung der Salpetersäure abgeschwächt. Zur Bindung des Wassers setzt man daher vielfach zweckmässig concentrirte Schwefelsäure zu. Trotzdem sich die aromatischen Körper auch leicht mit starker Schwefelsäure zu Sulfonsäuren vereinigen, so überwiegt doch bei Anwendung von Salpeter-Schwefelsäure zum Nitriren die Wirkung der Salpetersäure jene der Schwefelsäure, da bei dem Nitrirungsprocess viel mehr Wärme frei wird als bei dem Uebergang des gleichen Körpers in die Sulfonsäure (25).

Die beim Nitrirungsvorgang auftretende Wärme überwiegt auch bei weitem die bei Bildung von Salpetrigsäureestern. Es werden entwickelt (26):

bei der Bildung von Nitrobenzol, $C_6H_5 \cdot NO_2$	36·6	Calor.
„ „ „ „ Benzolsulfonsäure. $C_6H_5 \cdot SO_3H$ weniger als	14·4	„
„ „ „ „ Salpetrigsäureäthylester, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$. . .	6·2	„

Zur Darstellung von höher nitrirten Produkten, von Di- oder Trinitroderivaten, ist es oft nöthig, die zu nitrirende Substanz längere Zeit mit rauchender Salpetersäure zu kochen oder sie in Salpeter-Schwefelsäure (1:1—2) einzutragen und event. gleichfalls zu erhitzen. Auch im geschlossenen Rohr kann man mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure erhitzen, aber nur kurze Zeit, da sonst durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure leicht Verbrennung erfolgt. Mehr als vier Atome Wasserstoff durch die Nitrogruppe zu ersetzen ist bis jetzt nicht gelungen.

Halogensubstituirte Körper der aromatischen Reihe, z. B. Brombenzol, lassen sich häufig noch leichter nitriren als ihre Stammsubstanz, während umgekehrt die Chlorirung eines Nitrokörpers nur schwer erfolgt und unter Anwendung eines sogen. Chlorüberträgers wie Chlorantimon oder Eisenchlorid. Der Eintritt der Nitrogruppe in bereits anderweitig substituirte aromatische Körper findet statt je nach der Natur des vorhandenen Substituenten in p- resp. o- oder in m-Stellung zu letzterem. Die Bildung eines p- resp. o-Derivates oder beider zugleich erfolgt, wenn der vorhandene Substituent ein Halogen oder mehr basischer Natur ist: NH_2, OH, CH_3 etc. Dagegen entstehen m-Derivate bei saurer Natur des Substituenten, wenn also Substituenten vorhanden sind wie CO_2H, SO_3H, CN, CHO, $CO \cdot CH_3$ oder bereits eine Nitrogruppe selbst.

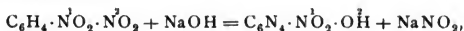
Die Bildungsbedingungen der Nitrokörper unterliegen natürlich bei den einzelnen Körperklassen der aromatischen Reihe verschiedener Modificationen.

Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt die Nitrirung um so leichter, je weniger Wasserstoff die Substanz enthält im Verhältniss zum Kohlenstoff. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure giebt Benzol ein Dinitroderivat, Naphtalin dagegen unter gleichen Umständen Trinitronaphtalin. Auch mit der Anzahl der Seitenketten scheint die Nitrirungsfähigkeit zu wachsen. Concentrirte Salpetersäure, welche Toluol in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, überführt, erzeugt bei gleicher Concentration und unter gleichen Bedingungen aus Xylol viel Dinitroxylol, $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. Andererseits gelingt es im Benzol nur 2 Atome Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck durch die Nitrogruppe zu ersetzen, während das Toluol, wenn auch schwer, in Trinitrotoluol übergeführt werden kann und Xylol, Mesitylen u. s. w. leicht Trinitroderivate liefern.

Die Ausführung der Nitrirung geschieht in der Weise, dass man den Kohlenwasserstoff in starke Salpetersäure, spec. Gew. 1·4—1·5, einträgt oder aber umgekehrt die Säure langsam zu dem Kohlenwasserstoff giebt, so dass letzterer stets im Ueberschuss vorhanden ist. Bei den technischen Processen der Nitrirung wird oft Salpeterschwefelsäure zur Anwendung gebracht; so geschieht die Darstellung von Nitrobenzol im Grossen, indem man Salpeterschwefelsäure unter Umrühren zu Benzol fliessen lässt. Je nach der grösseren oder geringeren Reactionsfähigkeit des zu nitrirenden Kohlenwasserstoffs kann die Concentration der Säure wechseln. Je stärker die Säure ist, um so rascher und um so vollständiger verläuft natürlich der Nitrirungsprocess, doch kann bei genügend langer Wirkungsdauer auch mit einer verdünnten Säure vollständige Nitrirung erzielt werden; indess existirt für eine wässrige Säure eine Grenze ihrer Wirkungsfähigkeit. So wird aus Benzol (1 Thl.) beim Erhitzen mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) und 10 Thln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° selbst nach fünfmal 24 Stunden keine Spur Nitrobenzol gebildet (27). Für Benzol und einige andere Körper wurde die Abhängigkeit des Nitrirungsverlaufs von der Concentration der Säure durch SPINDLER untersucht (27). Zu starke Reactionswärme ist im allgemeinen durch Kühlung zu mässigen, um der oxydirenden Wirkung heisser Salpetersäure auf Seitenketten, wobei letztere in Carboxyl übergehen können, vorzubeugen.

Die Mononitroderivate entstehen hauptsächlich beim Operiren in der Kälte; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden grösstentheils unzersetzt.

Die Dinitroderivate bilden sich meist erst in der Hitze; sie sind nicht flüchtig. Manche derselben verbinden sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen z. B. p-Dinitrobenzol mit Naphtalin, sym. m-Dinitrotoluol mit Benzol, $C_6H_3\cdot\overset{1}{N}O_2\cdot N\overset{3}{O}_2\cdot\overset{5}{C}H_3\cdot C_6H_6$, etc. Die o-Dinitroderivate tauschen beim Behandeln mit Natronlauge (28) oder Ammoniak (29) eine der Nitrogruppe aus gegen Hydroxyl resp. die Amidogruppe:



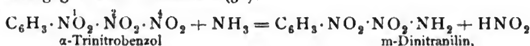
$$C_6H_4\cdot\overset{1}{N}O_2\cdot\overset{2}{N}O_2 + NaOH = C_6N_4\cdot N\overset{1}{O}_2\cdot O\overset{2}{H} + NaNO_2,$$



$$C_6H_4\cdot\overset{1}{N}O_2\cdot\overset{2}{N}O_2 + NH_3 = C_6H_4\cdot\overset{1}{N}O_2\cdot\overset{2}{N}H_2 + HNO_2.$$

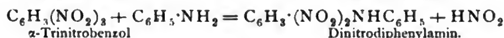
Die Trinitroderivate werden meist erst mit Salpeterschwefelsäure gebildet, ς-Trinitrobenzol sogar erst beim Erhitzen von m-Dinitrobenzol mit höchst concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäureanhydrid im Rohr auf 80—120° (30). Seitenketten werden indess beim Nitriren in der Hitze oft zu Carboxyl oxydirt. Die Trinitrokohlenwasserstoffe geben — nicht ohne Ausnahmen — Additionsprodukte mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, ebenso mit aromatischen Amidobasen, doch scheinen letztere nur gebildet zu werden von Trinitroderivaten mit symmetrischer Lagerung der Nitrogruppen — ausgenommen Trinitromesitylen, das sich auch nicht mit Kohlenwasserstoffen verbindet. Die Trinitroderivate mit unsymmetrisch gelagerten Nitrogruppen verhalten sich den o-Dinitroderivaten ähn-

lich und tauschen beim Behandeln mit Basen (Ammoniak, Anilin etc.) eine Nitrogruppe aus gegen einen Basenrest (30):



$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{N}O_2 \cdot \overset{2}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}O_2 + NH_3 = C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 + HNO_2$$

α-Trinitrobenzol m-Dinitranilin,



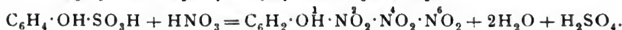
$$C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_3 \cdot (NO_2)_2NHC_6H_5 + HNO_2$$

α-Trinitrobenzol Dinitrodiphenylamin.

Die Phenole können weit leichter nitrirt werden, wie denn diese Körperklasse sich auszeichnet durch die Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten überhaupt. Zur Darstellung von Mononitrophenolen muss entweder mit Wasser verdünnte Salpetersäure in Anwendung kommen oder man mischt concentrirte Säure mit Eisessig und lässt diese Mischung zu einer gut gekühlten Lösung des Phenols in Eisessig zufliessen. Gleichwohl ist die gleichzeitige Bildung höher nitrirter Produkte oder von Harz selten völlig zu vermeiden. Solche Di- und Trinitrophenole werden natürlich erhalten bei Anwendung einer stärkeren Säure. Zur glatten Nitrirung der Phenole löst man dieselben zweckmässig in concentrirter Schwefelsäure, stellt also Sulfonsäuren derselben dar und versetzt dann deren warme Lösung mit concentrirter Salpetersäure; unter Eliminirung der Sulfongruppe findet dann die Bildung von Nitrophenolen statt:



$$C_6H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3H + H_2O,$$



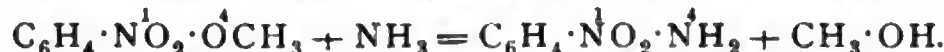
$$C_6H_4 \cdot OH \cdot SO_3H + HNO_3 = C_6H_2 \cdot \overset{1}{O}H \cdot \overset{2}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}O_2 \cdot \overset{6}{N}O_2 + 2H_2O + H_2SO_4.$$

Wie die Phenole verhalten sich auch die Aether derselben, nur dass bei deren Nitrirung manchmal zugleich Verseifung stattfindet.

In diesen nitrirten Phenoläthern, den Nitranisolen, kann die Hydroxylgruppe leicht ersetzt werden durch die Amidogruppe beim Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf 190—200°, vorausgesetzt, dass die Nitrogruppe sich zur alkylirten (oder acidirten) Hydroxylgruppe in ortho- oder auch para-Stellung befindet; meta-Derivate reagiren nicht in dieser Weise.

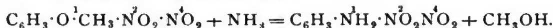


$$C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}O_2 \cdot \overset{2}{O}CH_3 + NH_3 = C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}O_2 \cdot \overset{2}{N}H_2 + CH_3OH,$$



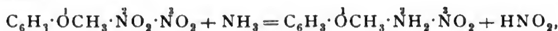
$$C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}O_2 \cdot \overset{4}{O}CH_3 + NH_3 = C_6H_4 \cdot \overset{1}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}H_2 + CH_3 \cdot OH.$$

Bei Gegenwart mehrerer Nitrogruppen, also bei Di- oder Trinitroderivaten, findet dieser Umtausch noch leichter statt:

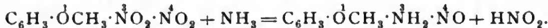


$$C_6H_3 \cdot O\overset{1}{\cdot}CH_3 \cdot \overset{2}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}O_2 + NH_3 = C_6H_3 \cdot \overset{1}{N}H_2 \cdot \overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}O_2 + CH_3OH.$$

Befinden sich indess 2 Nitrogruppen in o-Stellung zu einander, so kann, wie in den o-Dinitrokohlenwasserstoffen, eine Nitrogruppe durch die Amidogruppe ersetzt werden:



$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{O}CH_3 \cdot \overset{3}{N}O_2 \cdot \overset{3}{N}O_2 + NH_3 = C_6H_3 \cdot \overset{1}{O}CH_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{3}{N}O_2 + HNO_2,$$

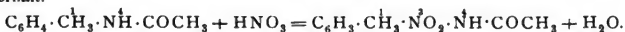


$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{O}CH_3 \cdot \overset{3}{N}O_2 \cdot \overset{4}{N}O_2 + NH_3 = C_6H_3 \cdot \overset{1}{O}CH_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{4}{N}O + HNO_2.$$

Die aromatischen Amidoderivate verhalten sich ganz analog den Phenolen hinsichtlich der leichten Bildung von Nitroprodukten, sowie ihrer Reactionsfähigkeit überhaupt, indem starke Salpetersäure sofort höher nitrirte oder harzige Produkte erzeugt. Um dies zu vermeiden, wendet man Verdünnungsmittel an, wie Eisessig oder concentrirte Schwefelsäure; in letzterem Falle nitrirt man also wie bei den Phenolen die Sulfonsäuren, deren Sulfongruppe durch die Nitrogruppe verdrängt wird. So kann man Mononitranilin darstellen, indem man Anilin resp. Anilinsulfat in viel kalter, concentrirter Schwefelsäure löst und zu dieser Lösung die berechnete Menge rauchender Salpetersäure, in viel concentrirter Schwefel-

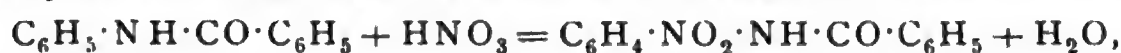
säure gelöst zugiebt. Interessant ist dabei, dass die Menge der angewandten Schwefelsäure von Einfluss ist auf die Bildung der Isomeren. So entsteht beim Anilin neben dem o- und p-Derivat auch das m-Derivat und zwar wächst die Menge des letzteren mit der zur Anwendung kommenden Schwefelsäurequantität, so dass die Bildung von o- resp. p-Derivat schliesslich nur noch untergeordnet stattfindet. Nach beendeter Reaction verdünnt man mit Wasser und neutralisirt die Säuren behufs Abscheidung des Nitroproduktes.

Meist schlägt man indess einen andern Weg ein und nitrirt überhaupt nicht die Amidokörper selbst, sondern deren Säurederivate, die sich durch glattere Reaction und Beständigkeit gegen Salpetersäure auszeichnen. Diese Anilide geben je nach der Concentration der Salpetersäure leicht einfach oder mehrfach nitrirte Produkte, durch deren Verseifung man die freien Nitroamidoverbindungen erhält.

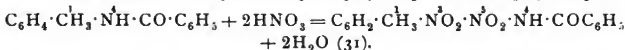


$$C_6H_4\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{4}{N}H\cdot COCH_3 + HNO_3 = C_6H_3\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{N}O_2\cdot\overset{4}{N}H\cdot COCH_3 + H_2O.$$

Zur Darstellung der Mononitraminen ist es oft zweckmässig, Eisessig als Verdünnungsmittel anzuwenden, sowie zur Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung für Kühlung zu sorgen, auch den Nitrokörper nicht durch Wasser abzuscheiden, sondern durch vorsichtiges Ausgiessen des Nitrirungsgemisches auf Eis. Dabei erfolgt der Eintritt der Nitrogruppe fast stets im Benzolkern des Amidokörpers, auch dann, wenn das Anilid einer aromatischen Säure nitrirt wird:

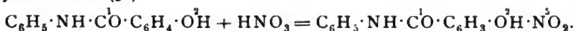


$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 + HNO_3 = C_6H_4\cdot NO_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2O,$$



$$C_6H_4\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{4}{N}H\cdot CO\cdot C_6H_5 + 2HNO_3 = C_6H_2\cdot\overset{1}{C}H_3\cdot\overset{3}{N}O_2\cdot\overset{5}{N}O_2\cdot\overset{4}{N}H\cdot COC_6H_5 + 2H_2O \ (31).$$

Doch scheint bei Aniliden von aromatischen Oxysäuren das Umgekehrte die Regel zu sein, die Nitrogruppe in den hydroxylirten Benzolkern des Säurerestes einzutreten. So liefert das Salicylsäureanilid beim Nitriren hauptsächlich m-Nitrosalicylsäureanilid (32):



$$C_6H_5\cdot NH\cdot\overset{1}{C}O\cdot C_6H_4\cdot\overset{2}{O}H + HNO_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot\overset{1}{C}O\cdot C_6H_3\cdot\overset{2}{O}H\cdot\overset{5}{N}O_2.$$

Die Carbonsäuren werden im Gegensatze zu den Hydroxyl- und Amidoderivaten weniger leicht nitrirt; sie zeigen in diesem ihrem Verhalten mehr Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen und bedarf es zu ihrer Nitrirung in der Regel höchst concentrirter Salpetersäure, zur Bildung von Dinitrosäuren sogar der Erwärmung oder der Anwendung von Salpeter-Schwefelsäure. Auch kann man die Carbonsäure mit einer mehrfachen Menge Salpeter innig zusammenmengen und zu dieser Mischung allmählich concentrirte Schwefelsäure zugeben. So erhält man bekanntlich die Nitrobenzoësäure, indem man zu dem Gemisch von 1 Thl. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter 3—4 Thle. Schwefelsäure (spec. Gew. 1·84) einträgt und schliesslich erhitzt.

Durch leichte Nitrirbarkeit zeichnen sich die aromatischen Oxysäuren aus und schliessen sich damit den Phenolen an. So entsteht aus Salicylsäure gleich Dinitrosalicylsäure. Namentlich die o-Oxysäuren, aber auch die p-Oxysäuren bilden leicht Nitroprodukte. Um Monoderivate zu erhalten, muss dann mit Wasser oder Eisessig verdünnte Salpetersäure in Anwendung kommen. Die Nitroprodukte alkylirter Oxysäuren zeigen gegen Ammoniak das nämliche Verhalten wie die Nitranisole; der Austausch des alkylirten Hydroxyls gegen die Amidogruppe findet hier noch leichter statt, besonders wenn die Nitrogruppe sich in o-Stellung zum Hydroxyl befindet. Bei zwei Nitrogruppen in o-Stellung zum

Hydroxyl genügt schon ein blosses Kochen mit Ammoniak. So entsteht die Chrysanissäure bei anhaltendem Kochen von Dinitranissäure mit Ammoniak (33):

$$C_6H_2\cdot\overset{1}{C}OOH\cdot O\overset{4}{C}H_3\cdot N\overset{3}{O}_2\cdot N\overset{5}{O}_2 + NH_3 = C_6H_2\cdot\overset{1}{C}OOH\cdot N\overset{4}{H}_2\cdot N\overset{3}{O}_2N\overset{5}{O}_2 + CH_3OH,$$

die Dinitroamidohydrozimmtsäure beim Erhitzen von Dinitro-p-hydrocumaräthyläthersäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° im Rohr (34).

Auch die Ester der Oxysäuren lassen sich leicht nitriren.

Die Nitrirung von aromatischen Nitrilen, Aldehyden, Ketonen, Azoverbindungen, Sulfonsäuren zeigen keine weiteren Besonderheiten; die Nitroprodukte der letzteren zeichnen sich aus durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser.

Die Pyridinderivate, welche im Uebrigen so vielfache Uebereinstimmung aufweisen mit den Benzolkörpern, weichen in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure völlig davon ab; sie bilden keine Nitroprodukte damit. Nur die Körper der Chinolinreihe, welche ja neben dem Pyridinkern auch den Benzolkern enthalten, können in Nitroderivate übergeführt werden unter ziemlich ähnlichen Bedingungen wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dabei entstehen gewöhnlich und gleichzeitig nebeneinander Ortho- und Meta-(Ana)-Derivate, bei energischerer Wirkung auch Dinitroprodukte. Am besten löst man die Chinolinbase in der äquivalenten Menge concentrirter Salpetersäure, trägt diese Lösung in ein Gemisch etwa gleicher Theile Salpeter-Schwefelsäure und erwärmt eventuell noch etwas. So wurden aus Chinolin (52) und Chinaldin (53) die entsprechenden Ortho- und Meta- (Ana-) Derivate dargestellt.

Eigenschaften. Die Nitrokörper der aromatischen Reihe sind gewöhnlich in Wasser schwer lösliche, wenig oder gar nicht flüchtige Verbindungen. Nur Mononitroderivate, namentlich der Kohlenwasserstoffe, lassen sich zuweilen mit Wasserdämpfen verflüchtigen oder unzersetzt destilliren. Ihr Siedepunkt liegt stets höher als bei den entsprechenden Halogensubstitutionsprodukten. Polynitroverbindungen sind weder für sich noch mit Wasserdampf flüchtig und erleiden bei raschem Erhitzen meist Zersetzung unter Verpuffung.

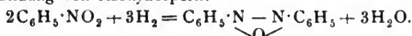
Die Nitrokörper sind gewöhnlich mehr oder minder stark gelb, auch roth gefärbt; mit Ammoniak wird ihr Farbenton dunkler. Die Nitrogruppe ist ein sogenanntes Chromophor (WITT), die jeden Kohlenwasserstoff zu einem Chromogen umzugestalten vermag, d. h. zu einem Körper, der zwar an und für sich noch kein Farbstoff ist, durch Hinzutritt einer salzbildenden Gruppe aber, in diesem Falle OH oder NH_2, in einen Farbstoff überzugehen vermag.

Verschiedene Nitrophenole und Nitramine finden daher auch als Farbstoffe praktische Anwendung, so der älteste aller künstlichen Farbstoffe, die 1771 entdeckte Pikrinsäure, das Flavaurin (Dinitrophenol-p-sulfonsäure), das Victoriagelb (Dinitrokresol), das Martiusgelb (Dinitro-α-naphtol), das Naphtolgelb (Dinitro-α-naphtolsulfonsäure), das Citronin und Aurantia (Kaisergelb) (Tetranitro- resp. Hexanitrodiphenylamin) (s. Bd. IV, pag. 24).

Ihre wichtigste Rolle spielen indess die aromatischen Nitroverbindungen als Ausgangs- resp. Uebergangsprodukte zur Darstellung der Azo- und Amidokörper. Sie unterliegen nämlich leicht der Reduction und zeigen dabei ein sehr charakteristisches Verhalten, je nachdem diese Reduction erfolgt in alkalischer oder aber in saurer Lösung.

Durch alkalische Reductionsmittel entstehen als Zwischenprodukte der vollständigen Reduction die Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper. Bei gemässigtem

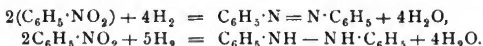
Reductionsprocess mittelst einer alkoholischen Kali- oder Natronlösung erfolgt zunächst die Bildung von Azoxykörpern:



$$2C_6H_5\cdot NO_2 + 3H_2 = C_6H_5\cdot N\underset{\diagdown O \diagup}{-}N\cdot C_6H_5 + 3H_2O.$$

In der Regel genügt Kochen mit der alkoholischen Alkalilösung am Rückflusskühler. Statt Aethylalkohol können auch andere Alkohole in Anwendung kommen; bei dem Process findet wahrscheinlich Oxydation des Alkohols zu Aldehyd etc. statt.

Energischere Reductionsmittel wie Zinkstaub und Natronlauge oder Natriumamalgam in alkoholischer oder wässrig alkoholischer Lösung führen die Nitrokörper in die Azo- oder Hydrazoverbindung über (ausgenommen die Nitronaphtaline):



$$2(C_6H_5\cdot NO_2) + 4H_2 = C_6H_5\cdot N = N\cdot C_6H_5 + 4H_2O,$$
$$2C_6H_5\cdot NO_2 + 5H_2 = C_6H_5\cdot NH - NH\cdot C_6H_5 + 4H_2O.$$

Uebrigens ist daran zu erinnern, dass alkoholisches Kali oft einen Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl bewirkt, besonders bei o-Dinitroverbindungen (s. pag. 269). So giebt o-Dinitrobenzol mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur den Aethyläther des o-Nitrophenols, $C_6H_4\cdot\overset{1}{N}O_2\cdot\overset{2}{O}C_2H_5$ (35).

Im Nitril der Mononitrosalicylmethyl- wie äthyläthersäure wird durch Kochen mit alkoholischem Kali die Nitrogruppe ersetzt durch Aethoxylgruppe (35):



$$C\overset{2}{H}_3O\cdot C_6H_3\cdot N\overset{6}{O}_2\cdot\overset{1}{C}N + KOC_2H_5 = C\overset{2}{H}_3O\cdot C_6H_3\cdot O\overset{6}{C}_6H_5\cdot\overset{1}{C}N + KNO_2.$$

Durch saure Reductionsmittel entstehen die Amidokörper, eine Reaction von weit allgemeinerer Anwendbarkeit als jene Reduction in alkalischen Mitteln. Dieser so wichtig gewordene Reductionsprocess wurde zuerst ausgeführt im Jahre 1842 durch Zinin (36), der das Nitrobenzol mittelst Schwefelammonium überführte in Anilin:

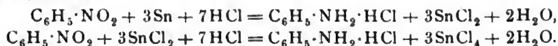


$$C_6H_5\cdot NO_2 + 3H_2S = C_6H_5\cdot NH_2 + 3S + 2H_2O.$$

Freier Schwefelwasserstoff wirkt nicht reducirend oder nur in Gegenwart von Kupferpulver (37), dagegen beginnt der Reductionsprocess sofort auf Zusatz von Ammoniak.

Diese Reduction von Nitrokörpern mittelst Schwefelammonium wird meist in der Art ausgeführt, dass man eine alkoholische Lösung des Körpers mit concentrirtem Ammoniak versetzt und unter Erwärmen Schwefelwasserstoff einleitet bis die Schwefelabscheidung zu Ende ist. Auf diese Weise gelingt es in Polynitroverbindungen die Nitrogruppen schrittweise eine nach der andern in die Amidogruppe überzuführen. Diese Wirkungsweise des Schwefelwasserstoffs ist indess keine ausnahmslose. Beim o-Dinitrobenzol, sowie bei den Halogennitrobenzolen der o-Reihe entstehen nicht die betreffenden Amidoverbindungen, sondern die Nitrogruppe resp. das Halogen wird durch Schwefel oder SH ersetzt (38).

Im technischen Grossbetrieb werden als Reductionsmittel angewandt zumeist Zink (Zinkstaub) oder Eisen und Salzsäure, auch Schwefelsäure, früher vielfach Essigsäure (39). Für den Laboratoriumsgebrauch dagegen ist jedenfalls Zinn und concentrirte Salzsäure oder eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür das beste Reductionsmittel:



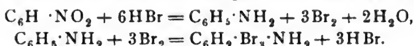
$$C_6H_5\cdot NO_2 + 3Sn + 7HCl = C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl + 3SnCl_2 + 2H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot NO_2 + 3SnCl_2 + 7HCl = C_6H_5\cdot NH_2\cdot HCl + 3SnCl_4 + 2H_2O.$$

Die Methode hat den Vortheil, dass man das Zinn leicht durch Schwefelwasserstoff entfernen kann und nur die reine Amidoverbindung als Chlorhydrat in Lösung hinterbleibt. Manchmal scheiden sich auch schwer lösliche, meist

gut krystallisirende Zinndoppelsalze ab, die sich mit Vortheil zur Gewinnung reinster Substanz benutzen lassen.

Auf diese Weise werden bei mehrfach nitrirten Verbindungen gewöhnlich gleich alle Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt, doch kann man den Reductionsprocess auch auf eine Nitrogruppe beschränken, nämlich bei Anwendung alkoholischer Salzsäure und der genau hierfür berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholischer Lösung (41).

Auch Jodwasserstoff für sich oder mit amorphem Phosphor kann als Reductionsmittel Anwendung finden oder auch Jodphosphor und Wasser (42). Dem Jodwasserstoff analog wirkt auch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff. Die Reduction der Nitroverbindung erfolgt indess für gewöhnlich nur bei sehr hoher Temperatur. Während schon bei 104° aus Nitrobenzol mittelst Jodwasserstoff Anilin entsteht, erfolgt diese Reduction mit Bromwasserstoff erst bei 185°, mit Chlorwasserstoff gar erst bei 245° (43). Die reducirende Wirkung des Halogenwasserstoffs beruht auf dem Gehalt an Wasserstoff; es wird also Halogen frei, das seinerseits substituirend wirkt auf den gebildeten Amidokörper:



$$C_6H\ \cdot NO_2 + 6HBr = C_6H_5\cdot NH_2 + 3Br_2 + 2H_2O,$$
$$C_6H_5\cdot NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2\cdot Br_3\cdot NH_2 + 3HBr.$$

Hierauf ist auch die Bildung gechlorter Nebenprodukte zurückzuführen bei der Reduction von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure, wie solche von verschiedenen Seiten beobachtet wurden (44). Besonders die Nitrokohlenwasserstoffe scheinen solche gechlorte Nebenprodukte stets und in oft beträchtlicher Menge zu geben, so Nitrobenzol etwa 25 % Chloranilin neben ca. 41 % Anilin. Auf die Menge des auftretenden Chlorproduktes ist die Reactionstemperatur von wesentlichem Einfluss (45).

Umgekehrt kann durch das nämliche Reductionsgemisch auch Halogen und bei sehr energischer Wirkung selbst eine Nitrogruppe (als Ammoniak) abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden. So entsteht Anisidin, $C_6H_4\cdot \overset{1}{N}H_2\cdot \overset{3}{O}CH_3$, aus Brom-m-Nitrophenol (46), β-Naphtylamin aus α-Brom-β-Nitronaphtalin (47) und Trinitromesitylen liefert Diamidomesitylen und Ammoniak.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man die ungesättigten, bei der Reduction leicht Kohlensäure abspaltenden Nitrosäuren sehr zweckmässig reduciren kann in ammoniakalischer Lösung (oder in Barytwasser gelöst) mittelst Eisenvitriol, aus dem dabei Oxydsalz entsteht (48).

In Polynitroverbindungen wird bei der Einwirkung von Cyankalium oft der Sauerstoff einer Nitrogruppe vertreten durch die Cyangruppe; so entsteht aus Dinitrophenol die sogen. Metapurpursäure, aus Pikrinsäure die Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure), $C_6H_2\cdot NO_2\cdot N(CN)_2\cdot OH$ etc. (49).

Viele Nitrokörper geben bei der Destillation mit Chlorkalk Chlorpikrin, $CCl_3(NO_2)$.

Eine quantitative Bestimmungsmethode der aromatischen Nitrokörper resp. der Nitrogruppen hat LIMPRICHT (50) gegründet auf die Reducirbarkeit aller dieser Körper durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Man erwärmt eine gewogene Menge des Nitrokörpers mit einem gemessenen Volumen Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt, hergestellt durch Auflösen einer bestimmten Menge Zinn in Salzsäure (LIMPRICHT) oder besser von krystallinischem Zinnchlorür (SPINDLER) (51) und titrirt nach der Reduction mit Jod oder Chamäleonlösung die Menge des unverändert gebliebenen Reductionsmittels zurück. STOEHR.

Nucleïne*) nennt man eine Anzahl eigenthümlicher phosphorhaltiger Substanzen, welche zuerst im Zellkern (*nucleus*) aufgefunden worden sind; später hat man sie auch in kernlosen Zellen und unter Verhältnissen angetroffen, wo eine Beziehung zum Nucleus nicht mehr ersichtlich ist (1). Da sie sowohl in thierischen als auch in pflanzlichen Organismen vorkommen, liegt die Vermuthung nahe, dass sie eine bedeutende physiologische Rolle spielen; worin dieselbe besteht, ist zur Zeit noch völlig unbekannt.

Das erste Nucleïn wurde von Miescher (2) in den Kernen der Eiterkörperchen entdeckt, später fand derselbe ähnliche Substanzen im Eidotter (3), sowie in den Spermatozoën vom Lachs und anderen Fischen und vom Stier (4). Hoppe-Seyler wies das Vorkommen von Nucleïn in der Bierhefe (5), in den Zellen einer Papillomgeschwulst vom Menschen (6), und in Weizenkleie (7) nach, Plósz in den Kernen der rothen Blutkörperchen von Vögeln und Schlangen (nicht vom Rinde) (8) und spurenweise in der Rindsleber (9) v. Jaksch (10) und Geoghegan (11) (ca. 1·4 pro Mille) im Gehirn, de Jonge, in dem Secret der Bürzeldrüsen von Gänsen und wilden Enten (12). Klinkenberg (13) fand in vielen pflanzlichen Futtermitteln (Baumwollsamen, Maismehl, Mohnkuchen, Erdnusskuchen etc.) unverdauliche, Stickstoff und Phosphor enthaltende Substanzen, welche er für Nucleïnhaltig ansieht; Stutzer (14) machte dieselbe Beobachtung an Schimmelpilzen und Bierhefe, Zacharias (15) an pflanzlichen Kernen (*Tradescantia*, *Ranunculus*), sowie Kernen der rothen Blutkörperchen und Infusorien. Nach Lubavin (16) sollte Milchcaseïn bei der Verdauung mit Pepsin ein Nucleïn abspalten, doch ist der Körper nach neueren Untersuchungen von Chittenden (17) kein Nucleïn. Ferner fand Landwehr (18) Nucleïn in dem Schleim aus Schleimbeuteln (Synovia etc.), G. Bunge (19) ein eisenhaltiges Nucleïn im Dotter des Hühnereies, Zaleski (25)

*) Nucleïne; Hoppe-Seyler, Physiolog. Chemie, pag. 84. — Neues Handwörterbuch d. Chem. 4, pag. 796. Aeltere Litteratur s. bei Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 284. 1) A. Kossel, Untersuchungen ü. d. Nucleïne u. ihre Spaltungsprodukte; Strassburg, Karl J. Trübner, 1881. 2) F. Miescher, in Hoppe-Seyler, Med.-chem. Unters., (Berlin, Hirschwald), pag. 452. 3) Miescher, ebenda, pag. 502. 4) Miescher, Verh. d. Baseler naturforsch. Ges. 6, pag. 138; Maly's Jahresb. f. Thierchem. 4, pag. 337; s. a. Sertoli, Ric. sulla compos chim. dei testicoli; Milano 1872. 5) Hoppe-Seyler, Med.-chem-Unters., pag. 486, 500; Zeitschr. f. physiol. Chem. II, pag. 427. 6) Hoppe-Seyler, Pflüger's Arch. 7, pag. 409. 7) Hoppe-Seyler, Pflüger's Arch. 13, pag. 469. 8) Plósz in Hoppe-Seyler, Med.-chem. Unters., pag. 461; Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, pag. 152. 9) Plósz in Pflüger's Arch. 7, pag. 375. 10) v. Jaksch, Pflüger's Arch. 13, pag. 469. 11) Geoghegan, Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 338. 12) de Jonge, Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 156; 3, pag. 225. 13) Klinkenberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 156 u. 566. 14) Stutzer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 572. 15) Zacharias, Maly's Jahresb. f. Thierchem. 1881, pag. 99; Botan. Zeit. 39, Nr. 11. 16) Lubavin, Ber. d. d. chem. Ges. 10, pag. 2237. 17) Chittenden, Studies from the laborat. of physiolog. chem. Sheffield scient. school of Yale Univ., 3, pag. 66. 18) Landwehr, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 118. 19) G. Bunge, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 49. 20) C. Amthor, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 138. 21) A. Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 284. 22) L. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 21, pag. 598. 23) A. Békay, Zeitschr. f. physiol. Chem. I, pag. 157. 24) A. Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 7. 25) Zaleski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, pag. 499. 26) A. Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 290; 5, pag. 152; 10, pag. 248. 27) V. Lehmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 563. 28) A. Pohl, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, pag. 292. 29) Rich. Altmann, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1889, pag. 524. 30) F. Miescher, Ber. d. d. chem. Ges. 7, pag. 376.

ebenfalls ein eisenhaltiges in der Leber, und C. AMTHOR (20) ein Nucleïn in in den Weinkernen.

Die Darstellung gestaltet sich je nach dem Ausgangsmateriale etwas verschieden. Aus Presshefe gewinnt man dasselbe nach KOSSEL (21), indem man dieselbe zunächst ein paar Mal mit Wasser durch Decantation auswäscht, dann in verdünnte Natronlauge bringt und sofort filtrirt, wobei man das Filtrat in verdünnter Salzsäure auffängt. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen auf ein Filter gebracht und anfangs mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol ausgewaschen. Dann wird der Niederschlag vom Filter genommen, 2—3 Mal mit absolutem Alkohol ausgekocht und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Aus Eiterzellen erhält man nach MIESCHER (2) das Nucleïn, indem man zunächst den (möglichst fettarmen) Eiter mit einer Mischung von 1 Thl. kalt gesättigter Glaubersalzlösung und 9 Thln. Wasser durch Decantation völlig auswäscht, dann die Kerne bei Winterkälte wochenlang mit sehr verdünnter Salzsäure behandet, und den ungelösten Rückstand heftig mit Aether und Wasser schüttelt; die Masse der noch mit Protoplasmaresten versehenen Zellen sammelt sich dann an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten und nach einiger Zeit sammeln sich die Kerne als ein feines Pulver am Boden des Gefässes. Dieses lässt sich nun filtriren; durch erneutes Schütteln mit Wasser erhält man aus den Zellen noch mehr davon. Man zieht dann die Kerne mehrmals mit warmem Alkohol aus, unterwirft sie bei 37—45° einer kräftigen Pepsinverdauung, wäscht sie hierauf mit Aether durch Schütteln, dann mit Wasser, bis dieses durch Tannin nicht mehr getrübt wird, und trocknet schliesslich im Vacuum.

Zur Darstellung des eisenhaltigen Nucleïns (Hämatogen) lässt H. BUNGE (19) die Dotter aus Hühnereiern über Fliesspapier rollen, um sie vom anhaftenden Weissen möglichst zu befreien, extrahirt sie hierauf vollständig mit Aether und löst den Rückstand in 1 $\frac{0}{00}$ Salzsäure. Die filtrirte (stets opalisirende) Lösung wird sodann mit künstlichem Magensafte (Schleimhaut vom Schweinemagen mit 2·5 $\frac{0}{00}$ Salzsäure extrahirt) versetzt (wodurch sie bei gewöhnlicher Temperatur auch in längerer Zeit nicht verändert wird) und auf Körpertemperatur gebracht, worauf sie sich trübt und allmählich einen farblosen Niederschlag fallen lässt. Dieser wird erst mit 1 $\frac{0}{00}$ Salzsäure, dann mit Wasser völlig ausgewaschen, mit Alkohol ausgekocht, mit Aether extrahirt, in wässrigem Ammoniak gelöst, filtrirt, und das klare Filtrat mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, dann in solchem suspendirt und Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zugesetzt; darauf wird der Niederschlag wieder mit Alkohol ausgewaschen und ausgekocht, bis er kein Chlor mehr abgiebt, dann mit Aether digerirt und auf dem Filter ausgewaschen, endlich getrocknet.

Die Nucleïne sind im Allgemeinen farblose bis bräunliche, amorphe Pulver, welche sich in kaltem Wasser nicht oder nur sehr schwer lösen, nicht in Alkohol oder Aether. In höherer Temperatur, z. Th. schon wenige Grade über 100°, bräunen sich dieselben unter Zersetzung und einige geben bei 180° ein Sublimat von Hypoxanthin (1); noch stärker erhitzt verbrennen sie unter Zurücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle, welche an Wasser Metaphosphorsäure abgiebt. Durch Jodlösung werden die Nucleïne gelb gefärbt, durch ammoniakalische Carminlösung roth. In verdünnten Alkalien sind die Nucleïne löslich, werden aber bei längerer Einwirkung durch dieselben zersetzt; verdünnte Säuren fällen sie anfangs aus der alkalischen Lösung wieder aus, später nicht mehr. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie unter Abspaltung von Phosphorsäure

zersetzt (1); auch durch kalte, verdünnte Mineralsäuren, wobei nach L. LIEBERMANN (22) Metaphosphorsäure in Lösung gehen soll. Gegen Verdauungsfermente sind die Nucleïne sehr resistent; nach BOKAY (23) werden sie (Eiternucleïn) weder durch Pepsin noch durch Trypsin verdaut und finden sich daher stets in den Faeces; nach KOSSEL (24) werden jedoch einige (Hefenucleïn) durch Pepsin bei längerer Einwirkung allmählich zersetzt (s. a. 13 u. 14), andere dagegen nicht, wie sich schon aus den oben mitgetheilten Darstellungsmethoden ergiebt.

Die Elementarzusammensetzung der Nucleïne ist bedeutenden Schwankungen unterworfen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in welcher eine Anzahl Analysen zusammengestellt sind:

Nucleïn aus	C	H	N	S	P	Fe	Bemerkungen.
Presshefe . .	40·81 %	5·38 %	15·98 %	0·38 %	6·19 %	—	KOSSEL (Mittel) (21)
Eidotter . . .	42·11 %	6·08 %	14·73 %	0·55 %	5·19 %	0·29 %	BUNGE (Hämatogen; Mittel) (19
Eiterkerne . .	—	—	14·01 %	1·85 %	2·56 %	—	MIESCHER (Mittel) (2)
„ . .	49·58 %	7·10 %	15·02 %	—	2·28 %	—	HOPPE-SEYLER (5)
Lachssperma .	36·11 %	5·15 %	13·09 %	—	9·59 %	—	MIESCHER (Mittel) (4).

MIESCHER hat aus der zuletzt angeführten Analyse die Formel $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$ berechnet, und schliesst aus dem Baryumgehalt einer Baryumverbindung (21·3 bis 22·3 % Ba, ber. 22·0 %), dass dieses Nucleïn eine mindestens 4basische Säure sei.

Die mitgetheilten Analysen lassen deutlich erkennen, dass die Nucleïne verschiedener Herkunft nicht dieselbe Zusammensetzung haben, dass es mithin völlig gerechtfertigt ist, nicht von Nucleïn, sondern von Nucleïnen zu sprechen, und zu demselben Resultate führen auch die Versuche über die Zersetzung der Nucleïne durch Kochen mit Wasser. Von letzterem Gesichtspunkte aus unterscheidet HOPPE-SEYLER (26) folgende drei Gruppen von Nucleïnen:

1. solche, welche beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren Eiweissstoffe, Hypoxanthin und Phosphorsäure,

2. solche, welche bei derselben Behandlung nur Eiweissstoffe und Phosphorsäure und

3. solche, welche bei derselben Behandlung nur Hypoxanthin und Phosphorsäure liefern.

Allen 3 Gruppen gemeinsam ist also nur die Bildung der Phosphorsäure; was die anderen Producte anlangt, so ist wohl möglich, dass ausser den genannten noch andere bis jetzt unbekannte entstehen, wie denn z. B. anstatt Hypoxanthin richtiger Xanthinkörper zu setzen wäre, da KOSSEL (26) ausser dem Hypoxanthin auch noch Xanthin, Guanin, Adenin aufgefunden hat. Diese Körper sind dem Nucleïn nicht blos beigemengt, sondern entstehen aus demselben durch Abspaltung, denn beim Stehen des (Hefe-) Nucleïns mit Wasser bei 20° werden nur geringe Spuren von Hypoxanthin in Freiheit gesetzt (27). Die Menge des letzteren ist nicht constant; KOSSEL erhält aus Hefenucleïn 1—2 %, aus Eiternucleïn 1 %, aus Nucleïn der Gänseblutkörperchen 1·97—2·64 % Hypoxanthin, und ausserdem aus Hefenucleïn 0·5 % Adenin. Der aus dem Hefenucleïn entstehende unlösliche Eiweisskörper ist nur sehr schwer verdaulich, und dem Hemiproteïn von SCHÜTZENBERGER sehr ähnlich; ausser ihm entsteht noch ein peptonähnlicher Körper in beträchtlicher Menge, der sich in der Flüssigkeit löst (KOSSEL) (1).

Wie schon oben erwähnt, fand neuerdings L. LIEBERMANN (22), dass Nucleïn durch kalte verdünnte Mineralsäuren zersetzt wird, wobei ein unlöslicher Rückstand und eine Lösung erhalten werden, welche letztere unmittelbar nicht, wohl aber

nach dem Kochen die Reactionen der Orthophosphorsäure giebt und Eiweisslösungen stark fällt. LIEBERMANN schliesst hieraus, dass die qu. Lösung Metaphosphorsäure enthält und findet einen (ausser der Bildung von Orthophosphorsäure beim Kochen des sauren Auszugs den einzigen) Beweis für diese Ansicht in dem Umstande, dass die durch Metaphosphorsäure in Eiweisslösungen erzeugten Niederschläge im Allgemeinen ganz das Verhalten der Nucleïne zeigen. Mithin wären die Nucleïne als Verbindungen von Eiweiss mit Metaphosphorsäure anzusehen. J. POHL (28) hat ebenfalls »künstliche Nucleïne« aus Serumalbumin und Hemialbumose dargestellt, welche sich gegen Reagentien und Magensaft ganz ähnlich wie die natürlichen verhalten; er fand dabei aber auch, dass Hypoxanthin und Xanthin durch Metaphosphorsäure nicht gefällt werden, wohl aber Guanin. Kann man nun schon hiernach die LIEBERMANN'sche Hypothese nicht als völlig bewiesen ansehen, so wird dieselbe durch eine neue Untersuchung von RICH. ALTMANN (29) noch mehr erschüttert. Derselbe vermischt 2 Liter frischer untergähriger Hefe mit 6 Liter Wasser, fügt eine Lösung von 200 Grm. Natronhydrat in 500 Cbcm. Wasser hinzu und rührt 5' lang kräftig um; alsdann wird der grösste Theil des Alkalis durch verdünnte Salzsäure abgestumpft, sodass die Reaction noch stark alkalisch bleibt und die Masse ihr Aussehen nicht wesentlich ändert, und nun wird mit Essigsäure übersäuert und 24 Stunden absitzen gelassen. Dann wird filtrirt und mit Salzsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt, worauf man noch soviel Salzsäure hinzufügt, dass der Gehalt der Masse daran 0·3—0·5 % beträgt, und das Ganze mit dem gleichen Volumen Alkohol von dem gleichen Säuregehalt vermischt. Nach völligem Absitzen wird der Niederschleg auf einem Filter gesammelt, mit 50 % Alkohol von 3 ‰ HCl-gehalt angerührt und ausgewaschen, dann mit reinem Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird diese Substanz in Wasser mit wenig Ammoniak gelöst, mit Essigsäure übersäuert, centrifugirt, die leicht opalisirende Flüssigkeit wie oben angegeben mit Salzsäure und Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, noch feucht mit etwas Ammoniak in Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach übersäuert und ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Dadurch entsteht ein bräunlicher Niederschlag, der abfiltrirt wird, das wasserklare Filtrat giebt dann mit 3—5 ‰ Salzsäure angesäuert einen fast rein weissen Niederschlag, den man abfiltrirt, mit 50 % Alkohol von 3 ‰ HCl, absolutem Alkohol und Aether auswäscht, und bei gelinder Temperatur trocknet. ALTMANN nennt diese Substanz »Nucleïnsäure«; man kann sie nach einem ähnlichen Verfahren auch aus Thymusdrüse, Eidotter (Hämatogen) und Lachssperma gewinnen. Die Nucleïnsäuren sind in Wasser nicht löslich, leicht dagegen in Alkalien; durch Essigsäure werden sie aus dieser Lösung nicht gefällt, wohl aber durch verdünnte Mineralsäuren, von denen ein grosser Ueberschuss dieselben namentlich ohne die Gegenwart von Alkohol wieder löst. In saurer Lösung fällen sie Eiweiss stark, auch Albumosen, und diese Niederschläge verhalten sich ganz wie die eigentlichen Nucleïne. Bemerkenswert ist die Thatsache, dass die Nucleïne nur sehr wenig, in ganz reinem Zustande vielleicht gar keinen Schwefel enthalten, und dass sie stets reicher an Phosphor sind als die Nucleïne, aus denen sie dargestellt worden sind. Nucleïnsäure aus Hefe enthielt 9·44 % P und Spuren von S; die Säure aus Kalbsthymus gab 9·2 % P und etwas S; die Säure aus Eidotter gab 7·9 % P und 0·31 % S; die Säure aus Lachssperma gab 9·6 % P, enthielt etwas S, und ist vielleicht mit dem MIESCHER'schen Nucleïn aus Lachssperma identisch. Da die Nucleïnsäuren auch in verdünnten Mineralsäuren löslich sind, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die direct erhaltenen sauren

Auszüge aus Nucleïn nicht, wie LIEBERMANN will, Metaphosphorsäure, sondern Nucleïnsäure enthalten.

Die Nucleïne kommen in der Natur nicht immer unmittelbar als solche vor, sondern auch in Verbindungen mit anderen Körpern. So kennt man sogen. Nucleoalbumine, d. h. Verbindungen von Nucleïn mit einem Eiweisskörper, welche in verdünnter Salzsäure klar löslich sind, aber beim Verdauen dieser Lösungen mit Pepsin als unlösliches Spaltungsprodukt ein Nucleïn ausfallen lassen (s. o. Darstellung des Hämatogens). Im Lachssperma ist das MIESCHER'sche Nucleïn in Verbindung mit einer eigenthümlichen, Protamin genannten Base, enthalten (30).

Der Nachweis des Nucleïns gründet sich auf seine Unverdaulichkeit durch Magensaft, seine Leichtlöslichkeit in verdünnten Alkalien und seinen Phosphorgehalt. Man behandelt die zu untersuchenden Organe mit Alkohol und Aether, um Fette und besonders das phosphorhaltige Lecithin völlig zu entfernen, unterwirft sodann den Rückstand der Pepsinverdauung bei 37—40°, zieht den unverdaulichen Rückstand mit sehr verdünnter Natronlauge aus, und filtrirt in verdünnte Salzsäure, wobei, wenn Nucleïn vorhanden ist, ein phosphorhaltiger unlöslicher Niederschlag entsteht. Man kann auf diese Weise auch quantitativ arbeiten, wenn man die Menge des Nucleïns selbst bestimmen will; allein die Resultate sind nicht genau, weil die Nucleïne immer der Gefahr der theilweisen Zersetzung durch das Pepsin und das Alkali ausgesetzt sind. Man muss indessen bis jetzt diese Methode benutzen, weil man noch keine andere direkte kennt, und weil eine indirecte aus dem Phosphor- oder Stickstoffgehalt wegen der Inconstanz beider nicht ausführbar ist. KOSSEL (24) beschreibt die von ihm angewandte Methode zur Bestimmung des Nucleïnphosphors, nach welcher die betr. Organe erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Aether extrahirt werden, worauf dann im Rückstande nach dem Veraschen die Phosphorsäure bestimmt und als aus dem Nucleïn stammend angesehen wird; allein auch diese Methode ist nicht einwandfrei, da einerseits das Nuclein bei Behandlung mit Salzsäure Phosphorsäure verliert, und andererseits den unlöslichen Eiweissstoffen durch verdünnte Salzsäure nicht alle beigemengte Phosphorsäure entzogen werden kann, doch compensiren sich diese beiden Fehler einigermaassen (s. a. 13, 14).

E. DRECHSEL.



Oele, ätherische*). Unter ätherischen Oelen versteht man diejenigen Producte lebender Organismen, welche eigenartige Riechstoffe und neben diesen oft noch andere flüchtige Bestandtheile enthalten, die durch Destillation oder Extraction gemeinsam gewonnen werden.

Daraus folgt, dass die ätherischen Oele im Allgemeinen Gemenge sind verschiedener Substanzen, von denen eine, resp. mehrere die Träger des eigenartigen Geruches bilden. Welche Substanzen als Begleiter der letzteren auftreten, hängt daher ab von der Natur des Rohmaterials und von der Gewinnungsweise. Da letztere in der Regel auf einer Destillation mit Hilfe von Wasserdampf beruht, so enthalten die fabrikmässig dargestellten ätherischen Oele wenigstens im rohen Zustande in der Regel ein Gemenge aller mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandtheile, welche in dem verarbeiteten Rohmaterial enthalten waren. Wird das

*) 1) A. u. TH. HUSEMANN u. A. HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. (Berlin 1884. 2) MUSPRATT's Chemie, von F. STOHMANN u. BRUNO KERL, Encycl. Handb. d. techn. Chemie, 4. Aufl., Berlin 1889, Bd. 1, pag. 47—164. 3) BEILSTEIN, Handb. d. organ. Chemie (1. Aufl.), 2. Abthlg., pag. 1768—1786. 4) WALLACH, a) WALLACH u. BRASS, Ann. 225 (1884), pag. 291; b) 225, pag. 314; c) 227, pag. 277; d) 230, pag. 225; e) 238, pag. 78; f) 239, pag. 1; g) 241, pag. 315; h) 245, pag. 191; i) 245, pag. 241; k) 246, pag. 106; l) WALLACH u. CONRADY, 246, pag. 141; m) 246, pag. 221; n) WALLACH u. GILDEMEISTER, 246, pag. 265; o) 252, pag. 94. 5) Berichte von SCHIMMEL u. Co. (Inhaber Gebr. FRITZSCHE) in Leipzig, Fabrik ätherischer Oele, Essenzen u. chem. Präparate a) vom April 1887, b) October 1887, c) April 1888, d) October 1888, e) April 1889, f) October 1889. 6) TILDEN, Ber. 11, (1878) pag. 151. 7) LANDOLT, das optische Drehungsvermögen (Braunschw. 1879), pag. 222. 8) HURD, Jahresb. d.Pharmacogn. 20 (1885), pag. 50. 9) GUIBOURT u. BOUCHARDAT, GMELIN, Handb., Bd. 7 (1862), pag. 230. 10) KEKULÉ, org. Chemie, Bd. 2, pag. 476. 11) FLÜCKIGER, Jahresb. d. Chemie 1855, pag. 642. 12) ATTERBERG, Ber. 10 (1877), pag. 1202. 13) BUCHNER, Jahresber. d. Chemie 1860, pag. 478 14) T. E. THORPE, Ann. 198, pag. 364; Ber. 12, pag. 850. 15) LUNGE u. STEINKAULER, Ber. 13 (1880), pag. 1656 u. 14, pag. 2202. 16) LEDERMANN u. GODDEFROY, Jahresb. d. Pharmacogn. 12 (1877), pag. 394—397. 17) GMELIN, Bd. 7, pag. 254. 18) ATTERBERG, Ber. 14, pag. 2531. 19) HELBING, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 25. 20) KURBATOW, Ann. 173. pag. 4; Ber. 6 (1873), pag. 1210. 21) PETERSEN u. POLECK, Tagebl. d. 60. Naturf.-Versamml. Wiesbaden 1887, pag. 282. 22) STAATS u. POLECK, Ber. 17 (1884), pag. 1415. 23) RIZZA u. BUTLEROW, Ber. 17 (1884), pag. 1159. 24) STAATS u. POLECK, vergl. Jahresb. d. Pharmacognosie 22 (1887), pag. 357. 25) ANDREAS S. F. PETERSEN, Ber. 21 (1888), pag. 1057; 26) POWER, Bot. Jahresb. 1880, pag. 424. 27) SPICA, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887),

riechende Oel durch Extraction gewonnen, so können sich je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels Harze, Balsam, fette Oele, Wachs etc. beimengen.

Unter diesen Voraussetzungen würde es keinen Sinn haben, die ätherischen Oele vom chemischen Gesichtspunkte aus klassificiren zu wollen, da als Bestandtheile sehr verschiedenartige organische Verbindungen, wie Terpene, Campherarten, Phenole, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester etc. auftreten. In Bezug auf die Natur, Constitution und Systematik der in den ätherischen Oelen so sehr verbreiteten Terpene müssen wir auf den Artikel »Terpene« verweisen. Da fast nur pflanzliche Rohstoffe zur Gewinnung ätherischer Oele dienen, so ordnen wir die zu beschreibenden Oele nach der Herkunft der Rohstoffe, resp. nach den Pflanzenfamilien, von denen sie abstammen. Der Einzelbeschreibung senden wir aber eine alphabetisch geordnete Uebersicht der ätherischen Oele voraus, über welche in der Literatur einige Angaben vorliegen.

Die allgemeinen Eigenschaften der ätherischen Oele können, da wir es mit Gemengen zu thun haben, nur geringes Interesse beanspruchen. Die

pag. 45. 28) TILDEN, ebendas. 14 (1879), pag. 159. 29) OPPENHEIM, Ber. 5, pag. 628. 30) TILDEN, Bot. Jahresb. 1879, pag. 374. 31) GLADSTONE, Jahresb. d. Chemie 1872, pag. 813. 32) WRIGHT, Ber. 6 (1873), pag. 1320. 33) WRIGHT u. PIESSE, Jahresb. d. Pharmacogn. 6 (1871), pag. 389. 34) WRIGHT, Jahresb. d. Pharmacogn. 8 (1873), pag. 425. 35) VÖLCKEL, Ann. 39 (1842), pag. 120. 36) GODDEFROY, Jahresber. d. Pharmacogn. 16, 17 (1881, 82), pag. 609. 37) FRANKE, Bot. Jahresb. 1881, pag. 136. 38) WRIGHT u. PIESSE, Ber. 10 (1877), pag. 1601; Jahresb. d. Chem. 1877, pag. 957. 39) WATTS, Jahresb. d. Pharmacogn. 21 (1886), pag. 235; Ber. Ref. 19 (1886), pag. 346. 40) LUCA, Jahresb. d. Chemie 1857, pag. 481. 41) MEYER u. v. REICHE, Ann. 47 (1843), pag. 243. 42) MORIN, Jahresb. d. Chemie 1881, pag. 1026; 1882, pag. 1181. 43) WALLACH, Ann. 252 (1889), pag. 94. 44) DEVILLE, Ann. 71 (1849), pag. 354. 45) GLADSTONE, Jahresb. d. Chemie 1863, pag. 546, 548. 46) FLÜCKIGER, Ber. 9 (1876), pag. 471. 47) KURBATOW, Ann. 173 (1874), pag. 2. 49) STENHOUSE u. GROVES, Ann. 180 (1876), pag. 253. 50) BRIX, Bot. Jahresb. 1881, pag. 134. 51) STRAUSS, Ann. 148, (1868), pag. 148. 52) LEVY u. ENGLÄNDER, Ber. 18 (1885), pag. 3206, 3209. 53) VALENTE, Ber. 13 (1880), pag. 2431; 14, pag. 1717. 54) RUD. WAGNER, Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 58, (1853), pag. 351. 55) PERSONNE, Jahresb. d. Chemie (1854), pag. 654. 56) A. u. TH. HUSEMANN, Die Pflanzenstoffe, 1. Aufl. 1870, pag. 1135. 57) v. PLANTA-REICHENAU, Ann. 155 (1870), pag. 145. 58) DE LUCA, Ann. chim. phys. (5), Bd. 4 (1875), pag. 132. 59) KALLEN, Ber. 6 (1873), pag. 1508 u. 9 (1876), pag. 154. 60) SIGEL, Ann. 170 (1873), pag. 345. 61) DYMOCK, Jahresb. d. Pharmacogn. 18/19, 1883—84, pag. 191. 62) SEMMLER, Chem. Ztg. (Cöthen) 1889, No. 71, pag. 1158. 63) TODD, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 64. 64) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 15 (1882), pag. 2854. 65) VIGIER u. CLOEZ, Bot. Jahresber. 1881, pag. 139. 66) WALLACH, Ann. 227 (1885), pag. 292. 67) KACHLER, Ber. 4 (1871), pag. 36. 68) GLADSTONE, Jahresb. d. Chemie 1863, pag. 550. 69) DEMARCAY, Jahresb. d. Chemie 1873, pag. 865. 70) KÖBIG, Ann. 195 (1879), pag. 92. 71) FITTIG u. H. KOPP, Ber. 9 (1876), pag. 1195; 10, pag. 513; Ann. 195, pag. 81. 72) BRUYLANTS, Ber. 11 (1878), pag. 449. 73) BEILSTEIN u. KUPFFER, Ann. 170 (1873), pag. 290. 74) WRIGHT, Jahresb. d. Pharmacogn. 9, 1874, pag. 317. 75) LEBLANC, Ann. chim. phys. (3) 16 (1846), pag. 333 76) FAUST u. HOMEYER, Ber. 7 (1874), pag. 1427. 77) WALLACH u. BRASS, Ann. 225 (1884). pag. 291. 78) KRAUT u. WAHLFORSS, Ann. 128 (1863), pag. 294. 79) HELL u. STÜRCKE Ber. 17 (1884), pag. 1970. 80) GRABE, Ber. 5 (1872), pag. 680. 81) HOFMANN, Ber. 2 (1869), pag. 102; 7 (1874), pag. 508. 82) HUBATKA, Ann. 47 (1843), pag. 153. 83) LAURENT, Ann. 44 (1842), pag. 313. 84) GERHARDT, 52 (1844), pag. 401. 85) GAL, Jahresb. d. Chem. 1873, pag. 866. 86) FLÜCKIGER, Jahresb. d. Pharmacogn. 16—17 (1881—82), pag. 616. 87) SCHIMMEL u. Co., Privatmitth. an den Ref. 88) A. W. HOFMANN, Ber. 7 (1874), pag. 1293. 89) PLESS, Ann. 58 (1846), pag. 36. 90) A. W. HOFMANN, Ber. 7 (1874), pag. 520. 91) A. W. HOFMANN, Ber. 13 (1880), pag. 1732. 92) DRAGENDORFF u. BIRKENWALD, Jahresb.

im Handel vorkommenden ätherischen Oele sind in den meisten Fällen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, seltener fest oder halbfest. Viele ätherische Oele bilden beim Abkühlen eine feste, oft krystallinische Ausscheidung. Diese pflegt man als Stearopten zu bezeichnen, während der flüssig bleibende Antheil Eläopten genannt wird. Aehnliche Ausscheidungen können sich in ätherischen Oelen bei längerem Stehen durch Sauerstoffaufnahme bilden, wozu viele ätherische Oele eine grosse Neigung haben. Eine langsame Oxydation ätherischer Oele wird in manchen Fällen wohl durch die Ozon bildende Kraft der Terpene vermittelt (vergl. Artikel Terpene). Mit Wasserdämpfen sind die meisten ätherischen Oele flüchtig. Für sich rectificirt, destilliren die Hauptmengen der ätherischen Oele gewöhnlich erst bei höheren Temperaturen. Die am höchsten siedenden Antheile lassen sich oft nur unter partieller Zersetzung mit Zurücklassen eines harz- oder theerartigen Retortenrückstandes gewinnen.

Auf Papier erzeugen die meisten ätherischen Oele einen scheinbaren Fettfleck, der aber bei gelindem Erwärmen meist rasch wieder verschwindet.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther sind fast alle ätherischen Oele leicht löslich, auch mit Fetten und fetten Oelen in jedem Verhältniss mischbar. In Wasser sind sie sehr schwer löslich, ertheilen aber dem Wasser ihren eigenthümlichen Geruch und Geschmack. Sie lösen viele Harze, manche lösen auch Schwefel und Phosphor (2). Zahlreiche Angaben liegen vor über die Löslichkeit der ätherischen Oele in Weingeist von verschiedener Concentration, z. B. von DRAGENDORFF (115). Ueber die Löslichkeit in Eisessig vergl. BARNES (116).

d. Pharmacogn. Bd. 22 (1887), pag. 367. 93) HELL u. RITTER, Ber. 17 (1884), pag. 1975. 64) WINKLER, J. f. prakt. Pharm. 18, pag. 89. 95) V. DIRCKS, BIEDERMANN's Centralblatt f. Agrik.-Chemie 11 (1882), pag. 487; 12, pag. 261. 96) O. FÖRSTER, Landw. Versuchs-Stationen, Bd. 35 (1888), pag. 209. 97) PETTIGREW, Bot. Jahresb. 1883, pag. 127; Jahresb. d. Pharmacogn. 18/19, 1883—84, pag. 104. 98) REUTER, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 362. 99) JAHNS, Ber. 16 (1883), pag. 2929. 100) FLÜCKIGER, Bot. Jahresb. 1880, pag. 420. 101) SPICA, Jahresb. d. Pharmacogn. 20 (1885), pag. 56. 102) HAUSSNER, Bot. Jahresb. 1883. pag. 124. 103) LALLEMAND, Ann. 114 (1860), pag. 193. 104) BROUGHTON, Jahresb. d. Chemie 1876, pag. 588. 105) BIEDERMANN, Ber. 8 (1875), pag. 1677. 106) KÖHLER, Ber. 12. (1879), pag. 246. 107) TRAPP, Zeitschr. f. Chemie 1869, pag. 350. 108) TRAPP, botan. Jahresber. 1876, pag. 813. 109) RIZZA, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 363. 110) RIZZA, Ber. 16 (1883), pag. 2311. 111) IWANOW, Bot. Jahresb. 1876, pag. 813. 112) HJELT u. COLLAN, Ber. 15, pag. 2500. 113) FRÖHDE, Journ. f. prakt. Chemie 82 (1861), pag. 181. 114) WILLIGK, Wiener Akad., Ber. 1852, Bd. 9, pag. 302. 115) DRAGENDORFF, Jahresb. d. Pharmacogn. 8 (1873), pag. 410—425 u. 11 (1876), pag. 435—447. 116) BARNES, ebendas. 10 (1875), pag. 326. 117) FLÜCKIGER, ebendas. 12 (1877), pag. 386. 118) GLADSTONE, Ber. Ref. 5, 1872, pag. 60. 119) SYMES, Jahresb. d. Pharmacogn. 14 (1879), pag. 150; Bot. Jahresb. 1879, pag. 367. 120) SKALWEIT, ebendas. 14 (1879), pag. 157. 121) Miss CATE CRANE, ebendas. 9 (1874), pag. 314. 122) DRAGENDORFF, Ebendas. 11 (1876), pag. 447. 123) NAUMANN, Ber. 10. (1877), pag. 1819. 124) WAEBER, Ber. Ref. 19, pag. 556. 125) HAGER, Jahresb. d. Pharmacogn. 5 (1870), pag. 445. 126) FLÜCKIGER, ebendas. 5 (1870), pag. 453. 127) DRAGENDORFF, ebendas. 11 (1876), pag. 452; 13 (1878), pag. 442. 128) NAUDIN, WAGNER's, Jahresb. d. chem. Technol., Jahrg. 1883, pag. 464. 129) HLASIWETZ, Ber. Wien. Weltausstell., ebendaselbst 1873, pag. 702. 130) EYKMANN, Ber. 22 (1889), pag. 3172. 131) DE LUCA, Jahresb. d. Chemie 1860, pag. 479. 132) LUBOLDT, Journ. prakt. Chemie 79 (1860), pag. 352. 133) Amerikan. Journ. of Pharmacie XXVI, pag. 405. 134) PAYEN, Journ. de Pharm. 9, pag. 384. 135) —. 136) OSSE u. DRAGENDORFF, Jahresber. d. Pharmacogn. 10 (1875), pag. 323. 137) — (Fortsetzung der Literatur siehe äth. Oel No. 74, Cascarillaöl).

Die specifischen Gewichte der meisten ätherischen Oele liegen innerhalb der Grenzen 0·750 bis 1·100. Bei der leichten Veränderlichkeit vieler ätherischer Oele zeigt das specifische Gewicht derselben Oelart häufig nicht unbedeutende Verschiedenheiten, je nachdem die Veränderungen mehr oder weniger weit gegangen sind (2).

Viele ätherischen Oele besitzen ein Drehungsvermögen für die Ebene des polarisirten Lichtes (siehe die einzelnen Oele). Für den Nachweis der Aechtheit ist die Bestimmung des Drehungsvermögens nur mit Vorsicht zu benützen, da die ätherischen Oele in der Regel Gemenge repräsentiren, und das Drehungsvermögen durch mannichfache Umstände beeinflusst wird (117, 45, 119, 120, 132, 4 l). Aehnliches gilt jedenfalls von anderen physikalischen Factoren, wie Brechungsvermögen, Dispersion. Einige Bestimmungen vergl. Gladstone (45, 118), Waeber (124), Wallach (4h). Ueber die Erscheinungen, welche bei der Ausbreitung eines Tropfens ätheriches Oel auf Wasser eintreten vergl. Miss Kate Cranf (121). Studien über die Destillation von ätherischem Oel mit Wasser vergl. Dragendorff (122) Naumann (123).

Ueber das Verhalten der ätherischen Oele einzelnen chemischen Reagentien gegenüber liegen mehrfache Untersuchungen vor, auf die wir hier nur hinweisen. Hager (125) hat das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Flückiger (126) das Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure nach Verdünnung der Proben mit Schwefelkohlenstoff, Dragendorff das Verhalten gegen eine Anzahl verschiedener Reagentien, wie Chloroform- Brom, Chloralhydrat (unreines), alkohol. Salzsäure, conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Salpetersäure, Pikrinsäure, ammon. Silberlösung, Schwefelsäure und Eisenchlorid mit und ohne Verdünnung mit Chloroform untersucht (127).

Die Verwendung der ätherischen Oele ist eine mannichfaltige. Die wohlriechenden finden eine ausgedehnte Anwendung in der Parfümerie, einige auch in der Liqueurfabrikation zur Hervorrufung gewisser Bouquets. Es ist erstaunlich, wie gross und mannichfaltig das Bedürfniss der Menschen ist an solchen ätherischen Genuss- oder Reizmitteln. Eine Anzahl ätherischer Oele werden aber auch ihrer physiologischen Wirkungen wegen als Medicamente angewendet, andere wieder dienen dazu, den Geschmack von Arzeneien angenehm zu machen. Die Eigenschaft der ätherischen Oele, in fetten Oelen löslich zu sein und Harze aufzulösen, wird bei der Fabrikation verschiedener Firnisse nutzbar gemacht.

Gewinnungsmethoden der ätherischen Oele. Der Ref. folgt bez. der Darstellungsmethoden vorzugsweise dem Artikel »ätherische Oele« in Muspratts Chemie, IV. Aufl. (2), welcher vollkommen dem neuesten Standpunkte entspricht und dessen Studium daher allen empfohlen werden muss, die sich mit der fabrikmässigen Gewinnung der ätherischen Oele beschäftigen wollen.

»Manche Oele lassen sich nur aus ganz frischen Pflanzentheilen darstellen, wobei bei den meisten noch, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, der geeignetste Zeitpunkt der Ernte zu berücksichtigen ist. Bei den Rosen z. B. ist die gerade zur vollen Entwickelung gekommene Blume am ölreichsten, im eben erschlossenen Knospenstadium, wie im Abblühen begriffene enthalten wenig Oel. Der Oelgehalt der vollblühenden ist ein geringerer, wenn die Blume dem Sonnenlichte und der Tageswärme ausgesetzt gewesen ist, als des Nachts. Es gilt daher als Regel, solche Blüthen, welche frisch verarbeitet werden müssen, vor Sonnenaufgang zu sammeln und sie an demselben Tage zu verwenden. Unter diesen Umständen bleibt die Gewinnung dieser Oelarten auf solche Gegenden beschränkt, wo durch klimatische und Bodenverhältnisse die Cultur der betr. Pflanzen besonders begünstigt ist« (2).

Andere Oele sind beständiger und das Rohmaterial zu ihrer Gewinnung wird daher im lufttrocknen Zustande von allen Erdtheilen, besonders aus den äquatorialen Gegenden, den grossen Fabriken der Continente zugeführt, welche sich die Gewinnung ätherischer Oele zur Aufgabe machen.

Im Folgenden beschreiben wir in Kürze die verschiedenenen Gewinnungsmethoden und bemerken zunächst, dass das Rohmaterial, gleichviel nach welcher Methode man das Oel gewinnen will, eine Vorbereitung erfahren muss, welche in einer mechanischen Zerkleinerung besteht. Das Pflanzengewebe wird zerrissen, damit dem Wasserdampf bei der Destillation, oder dem Extractionsmittel eine um so grössere Oberfläche dargeboten werde. Zuweilen bezweckt die mechanische Vorbehandlung auch die Entfernung und Gewinnung werthvoller Nebenbestandtheile. wie z. B. bei der Darstellung des Bittermandelöls den angewandten Pfirsichen und Mandelkernen das fette Oel vor der Gährung und Destillation durch Pressen entzogen wird. Samen und Körner werden zwischen horizontal liegenden Walzen zerquetscht. [Nähere Beschreibung und Abbildung der Mühle vergl. bei MUSPRATT (2)]. Holzige Stengel, Stiele, wie die der Gewürznelken, werden auf der Bochardus-Mühle gemahlen. Holz wird zu Spähnen geraspelt. Es dient dazu ein mit geriffelten Messern besetzter Stahlconus, der in rasche Umdrehung versetzt wird, 300 Touren p. Minute, und dabei das leise dagegen gedrückte Holz in feine gekräuselte Spähne zerschneidet. Kräuter, Wurzeln und dergl. werden in Häckselladen zerschnitten, bei denen die Vorwärtsschiebung so zu reguliren ist, dass die Zerkleinerung willkürlich weit getrieben werden kann. Fettes Oel enthaltende Samen, wie bittere Mandeln, Senfsamen werden nach dem Zerquetschen in der hydraulischen Presse, stets ohne erwärmt zu sein, gepresst. Die verbleibenden Presskuchen werden auf Kollergängen zerkleinert und auf Schüttelsieben gesiebt.


(Ch. 252.)

1. Die Destillation bildet die gebräuchlichste Gewinnungsmethode. Sie beruht auf der Flüchtigkeit der meisten ätherischen Oele mit Wasserdämpfen und geschieht im Grossen fast immer unter Anwendung von Wasserdampf. Für die Gewinnung im Kleinen bedient man sich am zweckmässigsten des in Apotheken gebräuchlichen Destillirapparates mit zinnernem Helmaufsatz und Kühlschlange. Wenn ein Dampferzeuger vorhanden, empfiehlt es sich, durch Einleiten von Dampf zu destiliieren. Muss über freiem Feuer destillirt werden, so ist es unerlässlich, das Rohmaterial unter Anwendung eines angepassten Siebbodens oder durch Einhängen in einem siebartig durchlöcherten zinnernen Einsatz vor dem Anbrennen zu schützen.

Das gesammelte Destillat enthält stets mehr Wasser als ätherisches Oel. Bei Oelen, welche leichter sind als Wasser, bedient man sich zum Sammeln des Destillates der Florentiner Flasche (Fig. 252), deren Anwendung aus der Abbildung verständlich ist. Ihrer Zerbrechlichkeit wegen empfiehlt es sich, der Florentiner Flasche die in Fig. 253 dargestellte Form zu geben, welche zugleich den Vorzug besitzt, dass sie sowohl zur Abscheidung von leichten wie von schweren Oelen dienen kann. In ersterem Falle wird der obere Tubus *b* verschlossen, in letzterem Falle verschliesst man bei *a* und lässt das Destillationswasser durch das gekrümmte Abzugsrohr bei *b* ablaufen.



(Ch. 353.)

Wenn nur wenig Oel vorhanden, so bleibt dasselbe zuweilen ganz im Destillationswasser gelöst. Es muss dann eine Anreicherung durch »Cohobation« vorgenommen werden. Das Destillat wird so oft über frische Pflanzensubstanz destillirt, bis es übersättigt ist und einen Theil des Oeles ausscheiden lässt.

In einzelnen Fällen, wo es sich um kleinere Mengen werthvoller oder wissenschaftlich

interessanter Oele handelt, wird man schliesslich nicht unterlassen, das Destillationswasser mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Aether, Benzin auszuschütteln.

Wenn es auch Regel ist, für möglichst kalten Abfluss des Destillates zu sorgen, so ist es doch bei einzelnen Oelen, welche bei niederer Temperatur leicht erstarren, wie Anisöl, Fenchelöl, Irisöl, damit die Kühlenröhren sich nicht verstopfen, nothwendig, die Abkühlung derart zu reguliren, dass die Oele flüssig bleiben.

Die hier beschriebene Destillationsmethode ist es nun auch, auf welcher die fabrikmässige Gewinnung der ätherischen Oele beruht. Für den Grossbetrieb sind aber die betr. Apparate modificirt und vervollkommnet worden. Bei dem ausserordentlichen Bedarf an Feuerung kommt es darauf an, die Wirkungen des Wasserdampfs, der in grossen Dampferzeugern producirt wird, möglichst auszunützen, und ebenso wird die Wirkung des Kühlwassers sehr vervollkommnet durch eine Combination vieler (z. B. 81) Kühlröhren von je 9·5 Millim. Durchmesser im Lichten bei 600 Millim. Länge in einem Kühlgefäss, dessen äusserer Durchmesser trotzdem nur 215 Millim. beträgt (Abbildung s. MUSPRATT (2), pag. 58 u. 59). Mustergültige Destillationsapparate, insbesondere solche, welche in der grossen Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig construirt wurden und sich gut bewährt haben, sind in dem citirten Werke von MUSPRATT beschrieben und abgebildet. Die Apparate bedürfen behufs Gewinnung einzelner Oele mancher besonderen Modificationen, deren detaillirte Beschreibung selbst in chemisch-technischen Handbüchern zu viel Raum erfordern würde. Einige derselben wolle man dem citirten Werke von MUSPRATT entnehmen. Die Oele werden in der Regel in Systemen von Vorlagen gesammelt, welche den Florentiner Flaschen entsprechen, das sich sammelnde Destillationswasser wird in eine kleine Kupferblase abgelassen und hier mit Dampf destillirt, wodurch es möglich wird, das Oel bis auf einen kleinen Rest abzuscheiden.

Bei Oelen, welche sich schwerer aus dem Wasser scheiden, sind die Florentiner Vorlagen mit der Destillationsblase derart combinirt, dass das in ersterer gesammelte Wasser direkt in die Blase zurückkehrt. Durch diese Vorrichtung erreicht man es, dass am Ende der Operation nur eine minimale Menge an mit Oel beladenem Wasser verbleibt, indem das von dem Oel sich sondernde Wasser in der Blase immer wieder zur Rectification kommt.

Die durch Destillation entölten Materialien lassen sich in manchen Fällen als Futtermittel verwerthen, wie z. B. die Rückstände von der Destillation des Bittermandelöls, Kümmels, Fenchels, Anis, Corianders etc. Der Futterwerth beruht auf dem Gehalt dieser Rückstände an verdaulichen Eiweissstoffen, Fett und Kohlenhydraten. Um diese Nebenproducte in trockener Form als Futtermittel in den Handel bringen zu können, wurden von A. THEISEN in Leipzig Trockenapparate construirt, die sich im Grossbetrieb vortrefflich bewährt hahen (Abbildung vergl. MUSPRATT) (2).

2. Die Extraction. Die Gewinnung der ätherischen Oele durch Extraction beruht auf der Löslichkeit derselben in Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, gewöhnlichem Aether oder Methylchlorid (2). NAUDIN empfiehlt auch die Anwendung von Chloräthyl, Butan, Pentan aus Erdöl, und beschreibt einen für die Extraction geeigneten Apparat (128). Besonders geeignet ist der sorgfältigst rectificirte Petroleumäther, der schon bei 50° vollständig flüchtig ist, bei genügender Reinigung einen angenehm ätherischen Geruch besitzt und billig im Handel zu haben ist. Da der Petroleumäther, wie die andern Extractionsmittel, auch etwas Fett, Harz etc. aufnimmt, so ist das Extract nach dem Abdestilliren nochmals mit Wasserdampf zu rectificiren. Da die ersten Destillate noch ein wenig Petroleumäther enthalten, so werden sie für sich auf-

gefangen und bei neuen Extractionen wieder verwerthet. Diese Methode hat leider mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass die bei der Destillation mit Wasser sich ausscheidenden Fette und Harze ätherisches Oel so fest binden, dass es nur durch lange Destillation vollständig getrennt werden kann (2).

3. Die Maceration. »Die frischen Pflanzentheile werden mit Oel oder geschmolzenem, reinem, geruchlosen Fett übergossen und geben an dieses ihren Duft ab (2).«

4. Die Absorption. »Die frischen Pflanzentheile, namentlich Blüthen, werden in dünnen Schichten auf Netzen ausgebreitet und so zwischen zwei in Holzrahmen ruhende, mit einer dünnen Fettschicht überzogenen Glastafeln gebracht. Das Fett absorbirt den Duft der Blüthen und kann daran bereichert werden, indem man nach einiger Zeit frische Blüthen an Stelle der vorigen bringt. Oder aber man führt einen Luftstrom, oder einen Strom sorgfältig gewaschener Kohlensäure zuerst durch die Blumen und dann die mit dem Wohlgeruche beladene Luft durch das geschmolzene Fett oder Oel, welches das abgedunstete ätherische Oel aufnimmt.« (2). Auf diese Art können manche schwer isolirbare, für die Zwecke der Parfümerie geschätzten Riechstoffe wie die der Reseda, Veilchen, Jasmin, Heliotrop etc. in greifbare Form gebracht werden. Diese Gewinnungsweise ist besonders in Südfrankreich üblich, wo sie als »Enfleurage« bezeichnet wird. Zuweilen werden auch nach demselben Princip hergestellte parfümirte Paraffinblöcke in den Handel gebracht (129).

5. Das Pressen ist nur bei frischen Pflanzentheilen anwendbar, und besonders bei solchen, die reich sind an Oel und dasselbe in verhältnismässig grossen Behältern aufgespeichert haben. Es werden namentlich die ätherischen Oele der Aurantieen durch Pressen gewonnen (s. d.) (2).

6. Die Deplacirung besteht in einer unter starkem Druck bewirkten Extraction mit Alkohol. Die Pflanzentheile werden in einen geschlossenen kupfernen Cylinder gebracht, der durch ein mindestens 10 m langes Rohr mit einem mit Alkohol gefüllten Behälter communicirt. Oeffnet man den Hahn der Verbindungsröhre, so fliesst der Alkohol in den tiefer stehenden Cylinder und löst die Oele, was durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule begünstigt wird.

Von diesen Methoden dienen zur fabrikmässigen Gewinnung ätherischer Oele nur die sub 1, 2, 5 angeführten, die übrigen finden in der Parfümerie Anwendung zur Herstellung wohlriechender Pommaden, Essenzen.

Die Verfälschungen ätherischer Oele und deren Erkennung.

Die Fabrikation der ätherischen Oele hat ausserordentlich durch die Fälschungen zu leiden, welche die vom Auslande importirten Rohöle z. B. Rosenöl, Cassiaöl nicht selten erfahren haben. Das Bekanntwerden derartiger Fälschungen erweckt schliesslich das Misstrauen des kaufenden Publikums, die abnehmende Nachfrage wirkt dann deprimirend auf den Preis, wie z. B. die Preisveränderungen des Rosenöls lehren.

Der sichere Nachweis von Verfälschungen der ätherischen Oele bildet daher eine wichtige, häufig aber auch schwierige Aufgabe des Handels- und Fabrikchemikers. Ein bestimmter Gang für die Entdeckung fremder Beimengungen kann nicht gut aufgestellt werden, da die Fälle zu mannichfaltig sind und da der Nachweis in den schwierigeren Fällen auf die Kenntnis der normalen Eigenschaften der ätherischen Oele sich stützen muss, welche selbst wieder eine grosse Mannichfaltigkeit darbietet und innerhalb gewisser Grenzen schwanken kann. In diesem Sinne bietet das genauere Studium einzelner ätherischer Oele nicht allein ein wissenschaftliches, sondern auch ein bedeutendes praktisches Interesse dar. Die Entdeckung fremder billiger Oele etc. in einem ätherischen Oele wird um so leichter sein, je besser seine chemische und physikalische Natur erforscht ist. Die Prüfung eines ätherischen Oeles erstreckt sich im Allgemeinen auf Bestimmung des specifischen Gewichts, Ermittlung der Siedetemperatur, Beobachtung des Rückstandes, Verhalten des Oels gegen Alkohol von verschiedenen Concentrationsgraden, wobei natürlich die Eigenschaften normaler Oele bekannt sein

müssen. Durch dieses Verfahren werden Fälschungen in den allermeisten Fällen mit Sicherheit entdeckt (87).

Die von verschiedenen Seiten empfohlenen allgemeinen Reactionen mit Schwefelsäure, Salpetersäure etc., welche mit vielen Oelen Färbungen hervorbringen, sind dagegen in den meisten Fällen nicht mehr geeignet, für sich allein sichere Schlüsse auf die Natur der vorkommenden Fälschungen zuzulassen.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Hinweise und auf die Mittheilung einiger als zweckmässig empfohlener Methoden, die wir uns wiederum erlauben, z. Thl. dem citirten Artikel in MUSPRATT's Chemie 2, pag. 60—75, zu entnehmen.

Von den öfter vorkommenden Fälschungen sind zu erwähnen solche mit fetten Oelen, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Petroleum etc.

Fette Oele werden der Leichtigkeit ihres Nachweises wegen seltener als Verfälschungsmittel angewendet. Ein Tropfen auf Papier verdunstet hinterlässt bei Gegenwart von fettem Oel etc. einen bleibenden Fleck. Uebrigens hinterlässt auch ein Oel, welches Harz enthält, einen bleibenden Fleck, der jedoch mehr an den Rändern des verdunsteten Tropfens auftritt. Harz lässt sich auch erkennen durch den beim Verdunsten auf dem Uhrglas bleibenden Rückstand, welcher erstarrt und in Alkohol löslich ist. Ein in Alkohol löslicher Rückstand kann auch aus Ricinusöl bestehen. Dieses wird durch den charakteristischen Oenanthsäuregeruch entdeckt, welcher auftritt, wenn man mit wenig Salpetersäure versetzt und diese nach Ablauf der stürmischen Reaction wieder mit Soda neutralisirt. Beim Erhitzen des Rückstandes auf dem Platinblech entsteht der Geruch des verbrannten Fettes; beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat der stechende Acroleïngeruch.

Die Prüfung auf Alkohol geschieht sicher durch Beobachtung der auf Zusatz von Wasser eintretenden Volumänderungen des Wassers und des Oeles.

»In einem calibrirten Glasrohr wird ein bestimmtes Volum, z. B. 10 Cbcm. des Oeles, abgemessen und ein gleich grosses Volum Wasser zugefügt. Das mit einem Korke gut verschlossene Rohr wird etwa eine Minute lang kräftig geschüttelt und dann aufrecht gestellt, bis das Oel sich vom Wasser gesondert hat. Bei Abwesenheit von Alkohol ist die wässrige Schicht genau so gross, wie vorher, während vorhandener Alkohol dem Oele durch das Wasser entzogen wird und daher die wässrige Schicht vergrössert und das Oelvolumen verringert erscheint.«

Ist die beim Schütteln mit Wasser eintretende Volumveränderung unbedeutend, so trennt man das Wasser von dem Oele und unterwirft ersteres der Destillation, wobei man nur die zuerst übergehenden Tropfen sammelt. Mit diesen stellt man die bekannte Jodoformreaction auf Alkohol an.

Chloroform kommt, entgegen den Angaben mancher Lehrbücher, selten oder nie als Fälschungsmittel vor (87). Ueber seinen Nachweis vergl. (2).

Ueber den Nachweis von Schwefelkohlenstoff vergl. bei Senföl.

Prüfung auf Terpentinöl. Die älteren Methoden haben heute nur noch geringen Werth. Wenn man terpentinölhaltiges ätherisches Oel zwischen den Händen reibt oder entzündet und rasch wieder auslöscht, so lässt sich der Geruch des Terpentinöls wahrnehmen. In einzelnen Fällen, doch nur selten, lässt sich die Jodprobe anwenden, z. B. zum Nachweis von Terpentinöl in Pfefferminzöl. Dieselbe beruht darauf, dass Jod mit Terpentinöl lebhaft unter Erwärmung, mit vielen anderen Oelen gar nicht oder wenig reagirt. Die Probe wird auf dem Uhrglas durch Zusammenbringen weniger (4—5) Tropfen des zu prüfenden Oeles mit etwas (ca. 0·1) Jod ausgeführt. Ueber das Verhalten einzelner Gruppen ätherischer Oele vergl. MUSPRATT (2).

Die einzig sichere und entscheidende Methode zur Auffindung des Terpentinöls beruht auf dem Nachweis des Pinens. Sie ist daher nur bei solchen Oelen anwendbar, welche im normalen Zustande kein Pinen enthalten. Man fractionirt das Pinen heraus, stellt nach WALLACH (vergl. Art. Terpene) das Pinennitrosochlorid und aus diesem eine Base, etwa die Benzylamin- oder die Piperidinverbindung dar.

Ueber die quantitative Bestimmung des ätherischen Oeles für sich oder neben fettem Oel, basirt auf die Löslichkeit beider in Petroleumäther (Siedep. unter 40°), vergl. DRAGENDORFF u. OSSE (136).

Beschreibung der einzelnen ätherischen Oele.

Bei der folgenden Beschreibung der ätherischen Oele sind dieselben nach Pflanzenfamilien geordnet, die Reihenfolge der Familien aber alphabetisch. Um das Aufsuchen der einzelnen Oele zu erleichtern, senden wir eine tabellarische Uebersicht voraus, in welcher die Hauptnamen der Oele alphabetisch geordnet sind. Bei der Beschreibung der Oele sind vorzugsweise die neueren Untersuchungen berücksichtigt, da ältere Angaben über ätherische Oele, da wo gute neue Arbeiten vorliegen, oft nur noch geringen Werth haben, so dass es genügen mag, in dieser Beziehung auf die bekannten älteren Sammelwerke der Chemie zu verweisen.

Für die Beschreibung sind von uns vielfach benützt worden auch die Berichte der Fabrik von SCHIMMEL u. Co. in Leipzig von April 1887 an. Der genannten Firma möchten wir an dieser Stelle für das zur Verfügung gestellte reiche Material, und für die Unterstützung unsern Dank aussprechen, die sie uns durch mündlichen und brieflichen Rath in vielfacher Beziehung hat zu Theil werden lassen.

Alphabetische Uebersichtstabelle der ätherischen Oele.

No. der Beschreibung im Texte	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
	Achilleaöle		Achilleaarten		*Compositae*
32		Schafgarbenöl	*A. millefolium*	Blüthen	,,
				Wurzeln	,,
33		Edelschafgarbenöl	*A. nobilis*	Blüthen, Kraut Samen	,,
34		Ivaöl	*A. moschata*	Kraut	,,
35			*A. ageratum*		,,
	Ajawanol	vergl. Ptychotisöl			
36	Alantol		*Inula Helenium*	Wurzel	,,
127	Alliumöl		*Allium ursinum*	Ganze Pflanzen	*Liliaceae*
			Allium sativum *A. cepa*	vgl. Knoblauchöl vgl. Zwiebelöl	,,
26	Aloëholzöl		*Aloëxylum Agallochum*	Holz	*Cäsalpinaceae*
130	Aloëol		Aloëarten	Saft der Blätter	*Liliaceae*
	Alpenbeifussöl	vergl. Artemisiaöle			
71	Andromedaöl		*A. Leschenaultii*	wahrsch. Kraut	*Ericaceae*
	Andropogonöle	ostind. Grasöle			*Gramineae*
76	Citronellol	Citrongrasöl, ind. Melissenöl	*Androp. Nardus*	Gras	,,
		sogen. Citronellfrüchteöl	vergl. No. 111		,,
77	c) Gingergrasol	ind. Palmarosaöl, ind. Geraniumöl	*Androp. Schönantus*	Gras	,,
78	d) Lemongrasöl	ind. Verbenaöl	*Androp. citratus*	Gras	,,
79	e) Türkisches Geraniumöl	Palmarosaöl, Roséoöl	*Androp. Pachnodes*	Kraut	,,
80	f) Vetiveröl	Iwarancusawurzelöl	*Androp. muricatus*	Wurzel	,,
153	Anemiopsisöl		*Anemiopsis californica*	Wurzel	*Piperaceae*

No. der Beschreibung im Texte	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
179	Angelicaöl		*A. Archangelica*	a) Früchte	*Umbelliferae*
	"		"	b) Wurzel	"
180	"	Japanesisches	*A. refracta* u. *A. anomala*	Wurzel	"
163	Angosturaöl		*Galipea officinalis*	Rinde	*Rutaceae*
181	Anisöl		*Pimpinella anisum*	Früchte u. Spreu	*Umbelliferae*
182			*Pimpinella saxifraga*	Wurzel	"
183			*Pimpinella nigra*	Wurzel	"
37	Anthemisöl		*Anthemis cotula*	Blumen	*Compositae*
		Röm.-Kamillenöl	*A. nobilis*	vgl. Kamillenöl	
	Apfelsinenöl	vergl. Citrusöle			
38	Arnicaöl		*Arnica montana*	Blumen	*Compositae*
38			" "	Wurzeln	"
	Artemisiaöle				*Compositae*
39		Beifussöl	*Artemisia vulgaris*	Wurzel	
40		Alpenbeifussöl	*A. glacialis*	Kraut	"
41			*A. Barellieri*	Blüthen u. Sprossen	"
42		Esdragonöl	*A. Dracunculus*	Kraut	"
43		Wermuthöl	*A. absynthium*	Kraut	"
44		Wurmsamenöl	*A. cina*	Blüthenkörbchen	"
184	Asa fötida-Oel		*Ferula asa fötida*	Gummiharz	*Umbelliferae*
	Asarumöle				*Aristolochiaceae*
7		Haselwurzöl	*A. europäum*	Wurzel	"
8		Canad. Schlangenwurzelöl	*A. canadense*	Wurzel	"
	Athamantha-Oel	vgl. Bergpetersilie			
	Bärenklauöl	vgl. Heracleumöl			
185	Bärwurzöl		*Meum athamanticum* Jacq.	Wurzel	"
209	Baldrianöl	Valerianöl	*Valeriana officinalis*	Wurzeln	*Valerianaceae*
210	Baldrianöl, japan.	Kessowurzelöl	*Val. offic. var. angustifolia* (Japan. Kesso)	Wurzel	"
211		Speik-Oel	*Val. celtica* (Alpen)	Wurzel	"
	Balsamtannenöl	s. Terpentinöle			
140	Bay-Oel		*Myrcia acris*	Blätter	*Myrtiflorae*
	Beifussöl	s. Artemisiaöle			
	Bergamottöl	s. Citrusöle			
186	Bergpetersilienöl		*Peucedanum oreoselinum* s. *Athamantha oreoselinum*	Kraut	*Umbelliferae*
154	Betelblätteröl		*Piper Betel* (Siam)	Blätter	*Piperaceae*
65	Birkenöl		*Betula lenta*	Holz od. Rinde Blätter	*Cupuliferae*
65	Birkentheeröl	Juftenöl	*Betula*	Theer	"
159	Bittermandelöl	Natürliches B.	*Amygdalus communis* u. *A. Persica*	Samen	*Pruneae*
45	Blumea-Oel		*Bl. lacera* (Ostind.)		*Compositae*

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
136	Boldoblätteröl		*Boldoa fragans* GAY (Chili)	Blätter	*Monimiaceae*
57	Brunnenkressenöl		*Nasturtium officinale*	Kraut	*Cruciferae*
66	Buccoblätteröl	Buchublätteröl	*Barosma betulina*	Blätter	*Diosmaceae*
141	Cajeputöl		*Melaleuca*-Arten	Blätter	*Myrtiflorae*
6	Calmusöl		*Acorus calamus*	Wurzeln	*Araceae*
69	Campheröl (von Sumatra u. Borneo)		*Dryobalanops camphora*	Holz	*Dipterocarpeae*
110	Campheröl (japanisches) a) leichtes b) schweres		*Laurus camphora*	ganze Pflanze	*Lauraceae*
	Canangaöl	vgl. Ylang-Ylangöl			
20	Canellaöl		*Canella alba*	Rinde	*Bixaceae*
212	Cardamomenöl		*Elettaria Cardamomum*	Früchte	*Zingiberaceae*
74	Cascarillaöl		*Croton eluteria* BENNET	Rinde	*Euphorbiaceae*
	Cassiaöl	s. Zimmtcassiaöl			
	Cedernholzöl, Cedernblätteröl	vgl. Juniperus			
142	Chekenblätteröl		*Myrtus Cheken*	Blätter	*Myrtiflorae*
188	Cicutaöl		*Cicuta virosa*	Samen	*Umbelliferae*
	„		„ „	Wurzeln	„
	Citronellöl	Citrongrasöl	vgl. Andropogonöl		
111	Citronellfrüchteöl	»Minjak Serch«	*Tetranthera citrata* NEES	Früchte	*Lauraceae*
	Citrusöle				*Aurantieae*
11	Citronenöl		*Citrus Limonum* u. *C. medica*	Fruchtschalen	„
			„	Blätter	
17			*Citrus Lumia*	Fruchtschalen	
		Orangenschalenöle			„
13	Apfelsinenöl	(süss. Orange)	*Citr. Aurantium*	„	
12	Pommeranzenöl	(bittere Orange)	*Citr. Bigaradia*	„	„
14	Bergamottöl		*Citr. Bergamia*	„	„
15	Limettöl		*Citr. Limetta*	„	„
16	Mandarinenöl		*Citr. Bigaradia sinensis* s. *Citr. myrtifolia*	„	„
	Orangenblüthenöle	Pommeranzenblüthenöle			
18	a) Neroliöl	Essence de Néroli Bigarade	*C. Bigaradia*	Blüthen	„
18	b) Portugalöl	Essence de Néroli Portugal	*C. Aurantium*	Blüthen	„
19	Petitgrainsöl		*Citrus*-Arten	unreife Früchte und Blätter	„

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benutzte Pflanzentheile	Familie
27	Copaivaöl		*Copaifera*-Arten	Balsam	*Caesalpinae*
190	Corianderöl		*Coriandrum sativum*	Früchte	*Umbelliferae*
187	Crithmumöl		*Crithmum maritim.*	Früchte	*Umbelliferae*
59	Cruciferenöle		versch. Arten		*Cruciferae*
155	Cubebenöl		*Piper Cubeba*	Früchte	*Piperaceae*
112	Culilawanöl		*Cinnamonum Culilawan* NEES	Rinde	*Lauraceae*
	Cuminöl	vgl. Kümmelöl, römisches			
213	Curcumaöle		*Curcuma longa*	Wurzel	*Zingiberaceae*
214	„	Zittweröl	*Curcuma Zedoaria* ROSC.	Knollen	„
46	Dahlia-Oel		*Dahlia pinnata*	Knollen	*Compositae*
178	Damianablätteröl		*Turnera diffusa* u. *aphrodisiaca*	Blätter	*Turneraceae* (Ord. *Passiflorinae*)
191	Daucus-Oel		*Daucus carota*	Wurzeln	*Umbelliferae*
			„ „	Samen	„
192	Dillöl		*Anethum graveolens*	Früchte	„
	Dostenöl	vgl. Origanumöl.			
47	Eberwurzöl		*Carlina acaulis*	Wurzel	*Compositae*
	Edelschafgarbenöl	vgl. Achilleenöle			
	Edeltannenöl	s. Terpentinöle.			
22	Elemiöl		*Icica* oder *Amyris*-Arten	Harz	*Burseraceae*
48	Erechthites-Oel		*Erechthites hieracifolia Rafinesque*	Kraut	*Compositae*
49	Erigeron-Oel		*Erigeron canadense*	Kraut	„
	Esdragon-Oel	vgl. Artemisiaöle			
	Eucalyptusöle				*Myrtiflora*
143	1. gewöhnliches		*Eucalyptus globulus*	Blätter	„
144	2. Australisches		hauptsächl. *Euc. amygdalina*	Blätter u. Zweige	„
145	3. versch. Arten		versch. *Eucalyptus*-Arten		„
193	Fenchelöl		*Anethum Föniculum* oder *Föniculum officinale*	Samen	*Umbelliferae*
193	Bitterfenchelöl		Wildwachsende Var. des Fenchels		
	Fichtennadelöl	vgl. Terpentinöle			
	Fliederöl		*Sambucus nigra*	Blüthen	*Caprifoliaceae*
30	Gagelöl	vgl. Myricaöl			
194	Galbanumöl	Mutterharzöl	*Ferula*-Arten	Milchsaft	*Umbelliferae*
215	Galgantöl		*Alpinia chinensis* ROSC. s. *A. officin.* HANCE	Wurzeln	*Zingiberaceae*
72	Gaultheriaöle	Wintergreenöl	*Gaultheria procumbens*	Kraut	*Ericaceae*
72	„		*G. punctata*		„
72	„		*G. leucocarpa*		„

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
75	Geraniumöl	echtes Geraniumöl	*Geranium odoratissimum*	Blätter	*Geraniaceae*
	,,	indisch. vgl. Andropogonöl			
	,,	türk. vgl. Andropogonöl			
	Gingergrasöl	vgl. Andropogonöl			
23	Gomartöl		*Bursera gummifera*	Harz	*Burseraceae*
67	Gurjunbalsamöl		*Dipterocarpus laevis*	Balsam	*Dipterocarpeae*
28	Hanföl		*Cannabis sativa*	Die kaum verblühte Pflanze	*Cannabineae*
28	,,	indisches	*Cannabis indica*		,,
	Haselwurzöl	vgl. Asarumöl			
85	Hedeoma-Oel	amer. Poleyöl	*Hedeoma pulegioides* PERS.	Kraut	*Labiatae*
195	Heracleumöle		*H. giganteum*	Früchte	*Umbelliferae*
196	,,	Bärenklauöl	*H. sphondylium*	Früchte	,,
29	Hopfenöl		*Humulus lupulus*	Blüthen, Zapfen etc.	*Cannabineae*
	,,	span. vgl. Origanumöl			
86	Hyssopöl	Yssopöl, Isopöl,	*Hyssopus officinalis*	Kraut	*Labiatae*
164	Jaborandumöl		*Jaborandi (Ottonia anisum* s. *Serronia Jaborandi*	Wurzel	*Rutaceae*
165	,,		,,	Blätter	,,
166	,,		*Pilocarpus pennatifolnius*	Blätter	,,
	Icicaöl	vgl. Weihrauchöle			
	Illiciumöle	vgl. Sternanisöle			
216	Ingberöl	Ingweröl	*Zingiber officinalis*	Wurzelknollen	*Zingiberaceae*
2	Jonquillenöl		*Narcissus Jonquilla*	Blüthen	*Amaryllideae*
83	Irisöl	Veilchenwurzelöl	*Iris*-arten bes. *I. florentina*	Wurzel	*Iridaceae*
60	Juniperusöle	Wachholderbeeröl	*Juniperus communis*	Früchte	*Cupressineae*
63		Cedernholzöl	*Jun. virginiana*	Holz	,,
63		Cedernblätteröl	,,	Blätter	,,
62		Kadeöl	,, *oxycedrus*	Holz resp. frische Zweigspitzen	,,
61		Sadebaumöl (= Sabinaöl)	*Juniperus Sabina*	Junge Zweige und Früchte	,,
	Ivaöl	vgl. Achilleaöl			
	Iwarancusaöl	vgl. Andropogonöl			
50	Kamillenöl		*Matricaria Chamomillae*	Blüthen	*Compositae*
51	,,	römisches	*Anthemis nobilis*	Blüthen	,,
176	Kapuzinerkressenöl	Tropäolumöl	*Tropäolum majus*	Samen	*Tropäolaceae*
	Kessowurzelöl	s. Baldrianöl			

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
52	Kikublätteröl		*Pyrethrum indicum*	Blätter	*Compositae*
160	Kirschlorbeeröl		*Prunus laurocerasus*	Blätter	*Pruneae*
128	Knoblauchöl		*Allium sativum* (Knoblauch)	Ganze Pflanze mit Zwiebeln	*Liliaceae*
129	Zwiebelöl		*Allium cepa*	Zwiebeln	"
56	Kressenöl	Gartenkressenöl	*Lepidium sativum*	Samen	*Cruciferae*
197	Kümmelöl	gewöhnliches	*Carum carvi*	Früchte	*Umbelliferae*
198	Kümmelöl	röm. (Römisch-Kümmelöl, Cuminöl	*Cuminum Cyminum*	Früchte	"
113	Kuro-moji-Oel		*Lindera sericea*	Blätter	*Lauraceae*
	Latschenöl	Latschenkieferöl	s. Terpentinöle		
87	Lavendelöle		*Lavendula officinalis*	Blüthen u. junge Triebe	*Labiatae*
88		Spicöl	*Lavendula spica* CHAIX	desgleichen	"
89			*Lavendula dendata*	desgleichen	"
90			*Lavendula Stoechas*	desgleichen	"
73	Ledum-Oele		*Ledum Palustre*	Blätter	*Ericaceae*
73		Porschöl	"	Blühendes Kraut	"
	Lemongrasöl	vgl. Andropogon			
199	Levisticumöl		*Levisticum officinale*	a) Früchte b) Wurzel	*Umbelliferae*
	Limettöl	vgl. Citrus			
21	Linaloeöl	Likariöl, Essence de Bois de Rose femelle	*Amyris balsamifera* (?) (Guyana)*)	Holz	*Burseraceae*
175	Lindenblüthenöl		*Tilia europaea*	Blüthen	*Tiliaceae*
131	Lobeliaöl		*Lobelia inflata*	frisches Kraut	*Lobeliaceae*
54	Löffelkrautöl		*Cochlearia officinalis*	Kraut	*Cruciferae*
114	Lorbeeröl		*Laurus nobilis*	Früchte	*Lauraceae*
115	"	Lorbeerblätteröl	"	Blätter	"
	Macisöl	vgl. Muscatblüthenöl			
	Majoranöl	vgl. Origanumöle			
116	Massoy-Rindenöl		*Massoia aromatica (Cinnamonum Kiamis* NEES)	Rinde	*Lauraceae*
3	Mastix-Oel		*Pistacia Lentiscus*	Harz	*Anacardiaceae*
156	Matico-Oel		*Artantha elongata* MIQUEL	Blätter	*Piperaceae*
55	Meerrettigöl		*Cochlearia armoracia*	Wurzel	*Cruciferae*
172	Meerzwiebelöl		*Scilla maritima*	Zwiebel	*Smilaceae*
200	Meisterwurzöl		*Imperatoria ostruthium*	Wurzel	*Umbelliferae*

*) Als Stammpflanzen werden auch genannt *Elaphrium graveolens (Burseraceae)* und *Licari Kanali*.

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
146	Melaleucaöle		*M. ericifolia* u. *linarifolia*	wahrsch. Blätter	*Myrtiflorae*
146		Miaculiöl	*M. flaviflorae*	Blätter	,,
91	Melissenöl		*Melissa officinalis*	Kraut	*Labiatae*
	,,	indisches	vgl. Andropogonöl		
	Menthaöle				,,
92		Pfefferminzöl	*Mentha piperita*	Kraut	
93		Pfefferminzöl jap.	*Mentha*-Art (unbestimmt)		,,
94		Krauseminzöl	*Mentha crispa, M. silvestris, M. aquatica*	,,	,,
95		Poleyöl	*Pulegium micranthum* u. *Mentha pulegium*	,,	,,
68	Minjak-Lagam-Balsamöl			Balsam	*Dipterocarpeae*
96	Monardoöl		*Monarda punctata*	Kraut	*Labiatae*
135	Moschuskörneröl		*Abelmoschus moschatas*	Samen	*Malvaceae*
201	Moschuswurzelöl	Sumbulwurzelöl	*Ferula Sumbul* HOOKER	Wurzel	*Umbelliferae*
	Muscateller Salbeiöl	vgl. Salbeiöl			
138	Muscatblüthenöl	Macisöl	*Myristica moschata*	Samenschalen	*Myristicaceae*
139	Muscatnussöl		,,	Früchte	,,
	Mutterharzöl	s. Galbanumöl			
137	Myricaöl	Gagelöl	*Myrica Gale*	Blätter	*Myricaceae*
24	Myrrhenöl		*Balsamodendron Myrrha* NEES	Gummiharz	*Burseraceae*
147	Myrthenöl		*Myrthus communis*	Blätter	*Myrtiflorae*
			Myrthus Cheken vgl. Chekenblätteröl		,,
148	Nelkenöl		*Caryophyllus aromaticus* s. *Eugenia cariophyllata*	Blüthenknospen	,,
,,			,,	Stiele	,,
149	Nelkenpfefferöl	Pimentöl	*Myrtus pimenta* u. a. Arten	Früchte	,,
70	Nelkenwurzelöl		*Geum urbanum*	Wurzel	*Dryadeae*
	Neroliöl	s. Citrusöle			
82	Nigellaöl		*Nigela sativa*	Samen	*Helleboreae*
	Olibaumöl	s. Weihrauchöl			
202	Opoponaxöl		*Ferula Opoponax* s. *O. Chironium* KOCH	Harz	*Umbelliferae*
	Orangeschalenöl	vgl. Citrusöl			
117	Oreodophneöl		*Oreodaphne californica*	Blätter	*Lauraceae*
	Origanumöle	Dostenöle			*Labiatae*

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
97	Origanumöle	gemeines Dostenöl	*Origanum vulgare*	blühendes Kraut	*Labiatae*
98		Cretisch-Dostenöl (= span. Hopfenöl	*Origanum creticum*	blühendes Kraut	,,
99			*Orig. hirtum*	blühendes Kraut	,,
100		Majoranöl	*Orig. Majorana*	Kraut	,,
203	Osmorrhiza-Oel		*Osmorrhiza longistylis*	Wurzel	*Umbelliferae*
9	Osterluzei-Oel		*Aristolochia Clematitis*	Wurzel u. Kraut	*Aristolochiaceae*
	Palmarosaöl	s. Andropogonöle			
	Palmarosaöl ind.	s. Andropogonöle			
168	Pappelöl	Pappelknospenöl	*Populus nigra*	Blattknospen	*Salicaceae*
118	Paracotorindenöl		unbekannt	Rinde (Paracotorinde)	*Lauraceae* (?)
204	Pastinacaöl		*Pastinaca sativa*	Früchte	*Umbelliferae*
101	Patchouli-Oel		*Pogostemon Patchouli*	Blätter	*Labiatae*
205	Petersilienöl		*Petroselinum sativum*	Früchte	*Umbelliferae*
	Petitgrainsöl	vgl. Citrusöle			
	Pfefferkrautöl	s. Saturejaöle			
	Pfefferminzöl	s. Menthaöle			
157	Pfefferöl		*Piper nigrum*	reife u. unreife Samen (schwarz. u. weiss. Pfeffer)	*Piperaceae*
158		Oel des langen Pfeffers	*Chavica officinarum u. Ch. Roxburghii* Miq.	Fruchtkolben	,,
171	Pfefferöl, japan.		*Xanthoxylum piperitum* Dc.	Früchte	*Simarubeaceae*
	Phellandrium-Oel	s. Wasserfenchelöl			
151	Philadelphus-Oel		*Ph. coronarius*	Blüthen	*Onograrieae*
119	Pichurymbohnenöl		*Nectandra Puchury major* u. *N. Pinor*	Cotyledonen	*Lauraceae*
	Pimentöl	s. Nelkenpfefferöl			
	Pimpinellaöle	s. Anisöle			
	Poleyöl	s. Menthaöle			
	Poleyöl amerikan.	s. Hedeomaöl			
	Pommeranzenöle	s. Citrusöle			
	Porschöl	s. Ledumöle			
	Portugalöl	s. Citrusöle			
206	Ptychotisöl	Ajowanöl	*Ptychotis ajowan*	Früchte	*Umbelliferae*
	Quendelöl	s. Thymianöle			
53	Rainfarrenöl		*Tanacetum vulgare*	Blätter u. Früchte	*Compositae*
167	Rautenöl		*Ruta graveolens*	Blüthen u. Kraut	*Rutaceae*
161	Resedaöl		*Reseda odorata*	Blüthen	*Resedaceae*
	Röm.-Kamillenöl	s. Kamillenöl			
	Röm.-Kümmelöl	s. Kümmelöl			
177			*Convulvus scoparius*	Wurzeln	*Tbiuflorae*

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
162	Rosenöl		*Rosa damascena* u. a. Rosenarten	Blüthen	*Roseae*
162	„ deutsch.		vorw. Centifolien	„	
	Roséoöl	s. Andropogonöl			
102	Rosmarinöl	Anthosöl	*Rosmarinus officinalis*	Kraut u. Blüthen	*Labiatae*
	Sabinaöl	s. Sadebaumöl			
	Sadebaumöl	s. Juniperusöl			
84	Safranöl		*Crocus sativus*	Blüthennarben	*Iridaceae*
103	Salveiöl	Salbeiöl	*Salvia officinalis*	Kraut	*Labiatae*
169	Sandelholzöl	Santalöl, ostind.	*Santalum album*	Holz	*Santalaceae*
170		westind. Santalöl	unbekannt	Holz	unbekannt
120	Sassafrasöl		*Laurus Sassafras* s. Sassafras officin.	Holz d. Rinde u. d. Wurzel	*Lauraceae*
104	Saturejaöl		*Satureja montana*	Kraut	*Labiatae*
105	„	Pfefferkrautöl	*Satureja hortensis*	Kraut	„
106	„		*Satureja Thymbra*	Kraut	„
	Schafgarbenöl	s. Achilleaöle			
4	Schinus-Oel		*Schinus molle*	Früchte	*Anacardiaceae*
10	Schlangenwurzelöl		*Aristolochia serpentaria*	Wurzeln	*Aristolochiaceae*
	„	canad. s. Asarumöle			
207	Sellerieöl		*Apium graveolens*	Früchte	*Umbelliferae*
58	Senföle	Aetherisch. Senföl	*Sinapis nigra* u. *juncea*	Samen	*Cruciferae*
	Sequoiaöl	s. Terpentinöle			
	Speiköl	s. Baldrianöl			
121	Spicewood-Oel		*Laurus Benzoin*	a) Rinde b) Beeren	*Lauraceae*
173	Spiraeaöl		*Spiräa ulmaria*	Kraut u. Blüthen	*Spiraeeae*
	„		„	d. Wurzel	„
132	Sternanisöle		*Illicium anisatum*	Früchte	*Magnoliaceae*
133			*Illicium religiosum*	Blätter	„
134			*Illicium floridanum* Ellis	Blätter u. Kapseln	„
81	Storaxöle		*Liquidambar styraciflua*	Balsam	*Hamamalideae*
150	Syringaöl		*Syringa vulgaris*	Blüthen	*Oleaceae*
	Templinöl	s. Terpentinöl			
1	Terpentinöle		Arten v. Abietineen (*Abies, Pinus, Larix* etc.)	Balsam (Terpentin) zuweilen Nadeln	*Abietineae*
174	Theeöl	ätherisches Theeröl	Gattung *Thea*	Blätter	*Ternströmiaceae*
64	Thujaöl		*Thuja occidentalis*	Blätter u. Zweige	*Cupressineae*
107	Thymianöle		*Thymus vulgaris*	Kraut	*Labiatae*
108		Quendelöl	*Thymus serpyllum*	Kraut	„
109			*Thymus capitatus*	Kraut	„
152	Tolubalsamöl		*Toluifera Balsamum*	Balsam	*Papilionaceae*

No. der Beschreibung im Text	Oele	Synonyma	Mutterpflanze	Zur Gewinnung benützte Pflanzentheile	Familie
	Tropäolumöl	s. Kapuzinerkressenöl			
	Turneraöl	s. Damianablätteröl			
	Valerianöl	s. Baldrianöl			
	Verbenaöl indisch.	s. Andropogonöle			
	Vetiveröl	s. Andropogonöle			
	Wachholderbeeröl	s. Juniperusöle			
	Wachholderholzöle	s. Terpentinöle			
	Waldwollöl	s. Terpentinöle			
126	Wandflechtenöl		*Parmelia parietina*		*Lichenes*
208	Wasserfenchelöl		*Phellandrium aquaticum*	Früchte	*Umbelliferae*
25	Weihrauchöl	Olibanumöl	*Boswellia*-Arten	Harz (Weihrauch der Alten	*Burseraceae*
25	"		*Icica heptaphylla* AUBL. (s. *Amyris ambrosiaca* WILLD.) u. *J. guianensis* AUBL.	Harz (Weihrauch von Guiana	*Burseraceae*
	Wermuthöl	vgl. Artemisiaöle			
	Wintergreenöl	s. Gaultheriaöl			
	Wurmsamenöl	Zittwersamenöl	vgl. Artemisiaöle		
31	Wurmsamenöl amerikanisches		*Chenopodium anthelminticum*	Samen	*Chenopodiaceae*
	Ysopöl	s. Hyssopöl			
5	Ylang-Ylangöl		*Cananga odorata* s. *Unona* s. *Anona odoratissima*	Blüthen	*Anonaceae*
	Zimmtöle				
122	Zimmtöl echtes	Ceylon-Zimmtöl	*Cinnamomum ceylanicum* NEES	Rinde	*Lauraceae*
123	Zimmt-Cassiaöl	Cassiaöl, gemeines od. chin. Zimmtöl	*Cinnamomum Cassia*	Rinde	"
124	Zimmtblüthenöl		"	Blüthen (*flores cassiae*)	"
125	Zimmtwurzelöl			Wurzel	"
	Zittweröl	s. Curcumaöl			
	Zittwersamenöl	s. Wurmsamenöl			
	Zwiebelöl	s. Knoblauchöl			

Familie **Abietineae.**

1. Die ätherischen Oele der Abietineen, insbesondere der Arten von Abies, Pinus, Larix werden als Terpentinöle bezeichnet. Den Ausgangspunkt zur Darstellung derselben bilden die dem Stamm der genannten Pflanzen freiwillig oder aus Einschnitten entströmenden Balsame, welche als Terpentine in den Handel kommen. Es existiren sehr verschiedene Terpentine, welche von verschiedenen Abies-, Pinus-, Larixarten herstammen (vergl. Bd. V, pag. 129). Eine Aufzählung und Beschreibung der wichtigeren Terpentinarten des Handels vergl. (2).

Die Darstellung der Terpentinöle im Grossen geschieht am zweckmässigsten mit Hilfe von Wasserdampf (2). Der Terpentin wird in einer kupfernen Blase durch eine geschlossene Spirale mit Hilfe von Wasserdampf geschmolzen und dann das Oel durch offenen Dampf abgetrieben. Den Destillationsrückstand bildet das als Colophonium bekannte Harz. (s. Bd. V, pag. 129).

Bestandteile und Eigenschaften der Terpentinöle: Die rohen Terpentinöle enthalten etwas Säure, wie Ameisensäure und Essigsäure, von denen sie durch Rectification über wenig Kalkmilch befreit werden (auf 200 Thle. Oel 1 Thl. gebrannter Kalk) (2). Man erhält dann das rectificirte Terpentinöl, welches im Wesentlichen aus Terpen oder einem Gemenge von Terpenen besteht. Die Zusammensetzung ist daher $C_{10}H_{16}$.

Die rectificirten Terpentinöle bilden klare, farblose Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruche und scharfem Geschmack, hohem Lichtbrechungsvermögen. Sie sind mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, festen und flüchtigen Oelen in jedem Verhältniss mischbar. Weingeist von 90 % löst etwa ein Fünftel (87) seines Vol.; in Wasser unlöslich. Angaben über die Löslichkeit verschiedener Terpentinölsorten in Weingeist verschiedener Concentration vergl. LEDERMANN und GODDEFROY (16). Die Terpentinöle bilden selbst Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor. Die geringste Menge Phosphor im Terpentinöl lässt sich an der auf Zusatz von Schwefelsäure eintretenden Phosphorescenz erkennen (17). Jod löst sich anfangs mit dunkelgrüner Farbe, bald aber tritt Verpuffung ein. Auf der Löslichkeit vieler Harze in Terpentinöl beruht die Fabrikation mannigfacher Firnisse.

Die Siedepunkte verschiedener Terpentinöle liegen im Allgemeinen zwischen 160 und 180°, ihr spec. Gewicht zwichen 0·850 und 0·890 (2). Die einzelnen Oele unterscheiden sich durch ihr optisches Drehungsvermögen. Das letztere wird durch Erhitzen für sich oder mit Säuren und Salzen verändert. Die verschiedenen bei einer Rectification erhaltenen Fractionen zeigen differirendes Drehungsvermögen (2).

Alles dies deutet darauf hin, dass die Terpentinöle im Allgemeinen Gemenge verschiedener Terpene sind, deren Isolirung auch bereits in vielen Fällen gelungen ist.

Die beim Erhitzen der Terpentinöle eintretenden Veränderungen sind z. Th. durch die Verwandlung optisch activer Terpene in das inactive Dipenten, z. Thl. durch Polymerisirung zu erklären. Näheres darüber vergl. Artikel Terpene.

Bei der folgenden kurzen Beschreibung der wichtigeren Terpentinöle beschränken wir uns auf eine kurze Aufzählung der in denselben bisher nachgewiesenen Terpene, wobei wir uns vorwiegend auf die Arbeiten WALLACH's (4) stützen, welche eingehender zu berücksichtigen, dem Artikel »Terpene« vorbehalten bleiben muss.

Im Handel unterscheidet man folgende Terpentinöle (2):

Französisches Terpentinöl, wird namentlich in der Umgegend von Bordeaux aus dem Terpentin von *Pinus Pinaster*, AITON s. *Maritima*, DC. gewonnen. Farblos oder schwach gelblich, siedet bei 155—160° (2, 3) spec. Gew. 0·864 (2), 0·8749 bei 0°; Ausdehnungscoefficient von 0—20° = 0·00096; Refractionscoefficient $n_A = 1{,}464496 - 0{\cdot}0006\,T$; Molecularrefraction = 71·67; (3) optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -43{\cdot}4°$ (3); — 29·3 (WIEDEMANN) (7). Es enthält Links-Pinen (87).

Amerikanisches oder Englisches Terpentinöl, aus amerikanischem Terpentin von *Pinus Palustris*, AITON und *P. taeda*, L., spec. Gew. 0·878 (2), rechtsdrehend (3, 9), Siedep. 159—161° (4c); enthält daher Rechts-Pinen.

Russisches Terpentinöl (6), aus dem Holz von *Pinus sylvestris*, L. und *P. Ledebourii*, ENDLICHER stammend, wird zum Theil als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation von harzreichem Holze gewonnen und kann daher Bestandtheile des Holztheers enthalten (2). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = +40{\cdot}29$ (FLAWITZKI) (7). Es enthält dieselben Bestandteile wie das schwedische Terpentinöl (s. d.) und vielleicht etwas Cymol (4d).

Sogenanntes Deutsches Terpentinöl (wird auch »polnisches Kienöl« genannt) aus dem Terpentin von *Pinus sylvestris*, *P. rotundata*, LINK, *P. nigra* LINK, dargestellt. Es scheint mit dem russischen Terpentinöl identisch zu sein, Pinen und Sylvestren sind sicher vorhanden. Es hat einen brenzlichen Geruch und wird wohl über freiem Feuer gewonnen. Spec. Gew. 0·92, Siedep. 158—180° (87).

Venetianisches Terpentinöl aus dem Terpentin von *Larix decidua* MILLER s. *Pinus larix*, L. linksdrehend (9).

Templinöl, durch Destillation der Zweige von *Pinus Pumilio*, HÄNKE, *P. Mughus*, SCOPOLI, *Abies pectinata*, DC. namentlich in Ungarn dargestellt. Gelblich grün (2), linksdrehend (8). Dem Templinöl nahe verwandt ist das Latschenöl, welches aus den jüngeren Zweigen und Nadeln der Krummföhre (Latsche, *P. Pumilio)* dargestellt wird. Der Geruch erinnert an Wachholder (5a). Beginnt bei 152° zu sieden, spec. Gew. 0·893 bei 17° (13); 0·863 bei 15°, Siedep. ca. 160—250° (SCHIMMEL & Co., Ber. April 1890). Ueber die Bestandtheile vergl. ATTERBERG (18).

Tannenzapfenöl, wahrscheinlich identisch mit Templinöl, wird durch Destillation der im August-December gesammelten Zapfen (von *Pinus Abies* L. und *P. picea* L. erhalten. Die Fabrikation beschränkt sich auf einige Gegenden Böhmens und der Schweiz. Bräunlich oder gelblich grün (2, 10, 11). Das Rohöl aus *P. Picea* siedet bei 155 — über 200°, und lieferte eine Fraction vom Siedep. 172°, spec. Gew. 0·856 bei 6°. Dieselbe war linksdrehend (11, 10) und zeigte die Zusammensetzung eines Terpens (s. Terpene).

Waldwollöl, durch Destillation der Fichten und Kiefernadeln, der Rückstand wird auf sogenannte Waldwolle verarbeitet.

Als Wachholderholzöl wird ein Terpentinöl bezeichnet, welchem man durch Rectification über Wachholderholz den eigenthümlichen Geruch des Wachholders erteilt hat.

Angaben liegen ferner vor über Schottisches Terpentinöl (3, 6); Schwedisches Terpentinöl, aus *Pinus sylvestris* dargestellt; als Rohmaterial dient der durch trockene Destillation erzeugte Fichtenholztheer. Es enthält Rechts-Pinen (Australen), Sylvestren (Siedep. ca. 175°) (12, 4d); ferner Dipenten (Siedepunkt ca. 180°) und wahrscheinlich etwas Terpinen (4d), ATTERBERG (12).

Fichtennadelöl wird durch Dampfdestillation aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* erhalten. Ueber die Bestandteile desselben vergl. ATTERBERG (12, 18). Nach WALLACH enthält dasselbe Links-Pinen und Links-Limonen (4c). Sibirisches Fichtennadelöl wird ebenso aus Nadeln von *Larix sibirica Ledebour*, Edeltannenöl aus solchen von *Pinus Picea*, Balsamtannenöl aus *Pinus balsamea* dargestellt. Die aus Nadeln hergestellten Terpentinöle besitzen durch ihren Limonengehalt einen feineren Geruch, als die aus Terpentinen gewonnenen. Unerreicht in dieser Beziehung steht besonders das Edeltannenöl da. Ueber das Oel von *Pinus Sabiniana*, DOUGLAS (Californien) vergl. THORPE (14); dasselbe enthält ein Heptan (vergl. Bd. V, pag. 135). Ueber Terpentinöl von *P. ponderosa*, DOUGLAS vergl. SADTLER (15).

Ueber Sequoiaöl, gewonnen aus den Nadeln von *Sequoia gigantea*, ENDLICHER, vergl. LUNGE und STEINKAULER (15.) Dasselbe enthält 1. eine in weissen, bläulich fluorescirenden Blattchen krystallisirende Verbindung, Sequoien, $C_{13}H_{10}$, Schmelzp. 105°. Siedep. 290—300°, bildet mit Pikrinsäure rothe Nadeln, Essigsäure und Chromsäure liefern ein gelbes Oxydationsprodukt (wahrscheinlich $C_{13}H_{10}O_2$, Schmp. ca. 170°). Ferner enthält das Rohöl ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ Siedep. 155°, spec. Gew. 0·8522 bei 15°, $[\alpha]_j + 23·8°$; es bildet mit Chlorwasserstoff weisse Nadeln, ist also wahrscheinlich Pinen; 2. ein Oel von pfefferminzartigem Geruch, Siedep. 227—230°, spec. Gew. 1·0450 und 3. wenig höher siedendes Oel 280—290°).

Familie **Amaryllideae.**

2. Jonquillenöl, aus *Narcissus Jonquilla*, L. durch Aetherextraction; gelb butterartig, von angenehmem Geruch. Siedet über 100°. Beim Abkühlen scheiden sich geruchlose, sublimirbare Warzen aus (ROBIQUET). (1).

Familie **Anacardiaceae.**

3. Mastixöl vergl. Bd. V, pag. 125.

4. Oel aus *Schinus molle*, L., Früchte, riecht fenchelartig, farblos, spec. Gew. 0·830 bei 10° (19).

Familie **Anonaceae.**

5. Ylang-Ylangöl aus den Blüthen von *Cananga odorata* HOOKER fils et TH. s. *Unona* (auch *Anona) odorata*, DUNAL; wasserhell-gelblich, es wird an Lieblichkeit des Geruches wohl von keinem ätherischen Oel übertroffen (2); spec. Gew. 0·980 bei 15°, linksdrehend (85), siedet 160—300 (85, 86) unter Zersetzung. Enthält Ester der Benzoesäure und Essigsäure (85, 86). Der durch Kali nicht verseifbare Theil des Oeles siedet 175—300°.

Canangaöl ist eine geringere Sorte Ylang-Ylangöl und kommt von derselben Pflanze (87), enthält daher ebenfalls Benzoësäureester (5c).

Familie **Araceae.**

6. Calmusöl, aus den Wurzeln von *Acorus Calamus*, L.; gelb-bräunlich, vom Geruch der Wurzeln, bitterem Geschmack, spec. Gew. 0·89—0·98 (1) 0.961 bei 10°, 0·959 bei 15°, 0.957 bei 20° (5a). Oel aus Japan-Wurzeln zeigte ein spec. Gew. 0·991 bei 16° und siedete zwischen 210—290° 1 Thl. Japan-Calmusöl erfordert zur Lösung 500 Thle. Weingeist von 50%, während deutsches Calmusöl 1000 Theile erforderte (5e). Bestandtheile des deutschen Oeles: 1. wenig eines Terpens vom Siedep. 158—159°, spec. Gew. 0·8793 bei 0°, bildet eine Chlorwasserstoffverbindung vom Schmp. 65°, 2. viel Terpen, welches nach Behandlung mit Natrium bei 255—258° siedet, spec. Gew. 0.942 bei 0°, 0·9323 bei 14°, verbindet sich nicht mit Chlorwasserstoff (20). Im japanischen Oel fehlen die niedrig siedenden Bestandtheile (87).

Familie **Aristolochiaceae.**

7. Haselwurzöl, aus den Wurzeln von *Asarum europäum*, L.; braun, dickflüssig, von baldrianartigem Geruch, spec. Gew. des Rohöls = 1·046 (25). Bestandteile: Asaron, Terpen und ein Sauerstoff-haltiges Oel. Das Asaron setzt sich aus dem Rohöl bei längerem Stehen bei Winterkälte reichlich ab. Dasselbe bildet einen geruchlosen, aus Alkohol in weissen monoklinen Krystallen sich ausscheidenden Körper von schwach brennenden Geschmack, spec. Gew. 1·186 bei 20°, 1·165 bei 18° (23) Schmp. 59° (23); 61° (22). Siedet unter Zersetzung bei 295° (22, 23) bei vermindertem Luftdruck ohne Zersetzung (22). Asaron ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroläther, Chloroform, auch ein wenig in

siedendem Wasser. Es phosphorescirt in ausgezeichneter Weise (22). Die Zusammensetzung des Asarons ist $C_{12}H_{16}O_3$ (23) und seine Constitution die eines Trimethoxypropenylbenzols, $C_6H_2(OCH_3)_3(CH:CH \cdot CH_3)$ (23, 130).

Ein Terpen erhält man aus dem nach der Ausscheidung des Asarons flüssig bleibenden Theil des Haselwurzöls beimRectificiren über Natrium; dasselbe hat die Zusammensetzung des Pinens (25); ebenso erhält man Terpen bei der Destillation des Rohöls, Siedep. 162—165°, spec. Gew. 0·863 bei 12,5° (25). Ein Sauerstoffhaltiges Oel ist in den bei 247—253° siedenden Fractionen enthalten, welchem die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_2$ und die Constitution eines Methyläthers des Eugenols $C_6H_3 \cdot C_3H_{5(1)}(OCH_3)_{(3)}(OCH_3)_{(4)}$ zukommt (25, 21).

8. Canadisches Schlangenwurzelöl aus der Wurzel von *Asarum Canadense*, L.; hell-gelblich grün, spec. Gew. 0·953 bei 17°, neutral, schwach linksdrehend (26).

Bestandtheile: enthält kein Asaron (26, 21, 25), dagegen 1. ein Terpen $C_{10}H_{16}$ Siedep. 163—166, identisch mit dem Pinen von WALLACH (25); spec. Gew. 0·844 bei 13°, optisch inactiv, bildet keine Chlorwasserstoffverbindung; 2. eine als Asarol bezeichnete alkoholische Verbindung $C_{10}H_{18}O$ vom Siedep. 196·9 bis 199·9. $[\alpha]_D = + 4°1$, bleibt noch bei — 27° flüssig; liefert ein Acetylderivat und beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Asaren, das nach dem Rectificiren über Natrium bei 170° siedet und ein spec. Gew. 0·884 bei 11° hat; 3. eine mit der vorigen isomere, aber bei 222·8—226° siedende Verbindung, deren Geruch an *Pelargonium roseum* erinnert, $[\alpha]^D = -7·2°$, beim Oxydiren mit Chromsäure entsteht daraus eine nicht flüchtige krystallinische Säure, $C_9H_{12}O_3$; 4. eine Verbindung, $C_{12}H_{16}O_2$, spec. Gew. 1·021 bei 12°, Siedep. 254·3 bis 257·5°(26) 250° (21); besitzt die Constitution, $C_6H_3(OCH_3)_2C_4H_7$ und liefert beim Oxydiren mit Chromsäure eine Säure $C_9H_{10}O_4$ (Veratrumsäure)(26, 21) vom Schmp. 171—172°(26); 5. ein intensiv blau gefärbtes, empyreumatisch riechendes Oel, welches von 275—350° siedet. Da durch Verseifung Essigsäure und Valeriansäure entstehen, so ist es wahrscheinlich, dass das Rohöl ausser den angeführten Verbindungen die Asarolester der genannten beiden Sauren enthält (26).

9. Osterluzeiöl, aus der Wurzel von *Aristolochia clematitis*, L.; goldgelb, dickflüssig, spec. Gew. = 0·90, Reaction sauer (1).

10. Schlangenwurzelöl aus der Wurzel von *Aristolochia serpentaria*, L., hellbraun, leichter als Wasser, von baldrian- und kampherartigem Geruch (1); enthält Borneol und im flüssigen Antheil Terpene (271).

Familie **Aurantieae.**

Hierher zählen eine Reihe von durch ihren Wohlgeruch ausgezeichneten Oelen, welche die Gattung *Citrus* liefert. Sie finden die mannigfachste Anwendung in der Parfümerie, ferner zur Herstellung von Liqueuren, Bonbons etc. Die Darstellung geschieht in ausgedehnter Weise in Italien, Sicilien, wo die betreffenden Oele hauptsächlich aus den Fruchtschalen, in einzelnen Fällen aus den Blüthen, Blättern gewonnen werden. Die im Handel wegen ihres Wohlgeruches am höchsten geschätzten Oele werden durch Auspressen der Fruchtschalen mit der Hand gewonnen (2). Oefters bedient man sich auch einfacher Apparate, durch welche die Fruchtschalen und die in ihnen enthaltenen Oeldrüsen vollständiger zerrissen und ihres Inhalts beraubt werden. Die Rückstände dieser primitiven Bereitungsarten werden in Fabriken destillirt, liefern aber ein Oel von geringerem Aroma,

als es den auf kaltem Wege dargestellten zukommt (2). Die folgenden Arten von Citrusölen sind zu unterscheiden:

11. Citronenöl aus den Fruchtschalen von *Citrus Limonum Risso;* grünlich oder gelb, frisch mit Wasser destillirt farblos, spec. Gew. 0·856 bei 10°, 0·854 bei 15°, 0·852 bei 20° (5a, 28), siedet 160—175° (1) zum grössten Theil 173 bis 174° (29), $[\alpha]_D = + 109·32$ (1) $= + 58·34$ bis 59·16° (28, 30). Die Bestandtheile des Citronenöls bilden: 1. ein Terpen, identisch mit Limonen (Citren) (4c) vom Siedep. 176° (Hauptbestandtheil, ca. 70 §); 2. ein mit dem französischen Terpentinöl stimmendes Terpen (ca. 5 §), $C_{10}H_{16}$, identisch mit Pinen; 3. Cymol (ca. 6 §) 4. eine über 200° siedende rechtsdrehende Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (10—15 §) (30). Nach Wright (32) ist als Hauptbestandtheil eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ vorhanden, die sich mit Brom vereinigen lässt zu einer Verbindung, welche beim Erhitzen in Bromwasserstoff, Wasser und Cymol zerfällt. In geringer Menge (6—8 §) enthält das Citronenöl auch die als »Citral« bezeichnete Verbindung $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 222—227°; vergl. Eucalyptusöle (5d).

Oel der Blätter von *Citrus Limonum*; beginnt bei 155° zu sieden, enthält ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 166—168°, spec. Gew. 0·8549 bei 19·5° (31).

12. Pommeranzenschalenöl, aus den Schalen von *Citrus vulgaris Risso,* Varietät bittere Orange oder Pommeranze, *Citrus Bigaradia Duham.* Das durch Pressen mit der Hand gewonnene Oel siedet 175—179° (33). Den Hauptbestandtheil bildetdas Limonen (Hesperiden), Siedep. 175—176° (4c); ausserdem ist eine 180—220° siedende, sauerstoffhaltige Verbindung, $C_{10}H_{16}O$, vorhanden, welche beim Erhitzen allmählich verharzt (34, 33).

13. Apfelsinenschalenöl, aus den Fruchtschalen von *Citrus vulgaris,* Varietät süsse Orange oder Apfelsine, *Citrus Aurantium Risso;* spec. Gew. 0·854 bei 10°, 0·850 bei 15° (5a); enthält Terpen (35).

14. Bergamottöl, aus den Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso*; braungelb, honigfarben, bei Anwendung unreifer Früchte grünlich. Smaragdgrüne Farbe rührt von der Aufbewahrung in schlecht verzinnten Kupfergefässen (5e); spec. Gew. 0·887 bei 10°; 0·883 bei 15°, 0·880 bei 20° (5a), siedet 183 bis 195°; löslich in ½ Thl. Weingeist von 0·85 spec. Gew., in 2 Thln. Weingeist von 0·95 spec. Gew. (1). Rechtsdrehend.

Bestandtheile: Bergapten, Bergamottcampher, welches sich beim Stehen ausscheidet. Die Menge desselben ist sehr gering, höchstens wenige Procente betragend (87). Dasselbe bildet farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 186° (36), 181—182° (37); wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich, sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes; Zusammensetzung: $C_{11}H_{10}O_4$ (36); $C_{17}H_{16}O_5$ (37); (aus heisser Essigsäure krystallisirt); concentrirte Schwefelsäure, Natronlauge lösen es mit gelblicher Farbe. Rauchende Salpetersäure erzeugt eine farblose Säure (Bergaptensäure, Schmp. 103—104°, verliert bei 100° 31 § Wasser, sublimirt bei 160° in Nadeln) (36). Ferner enthält das Bergamottöl ein bei 175 bis 180° siedendes Terpen, welches identisch ist mit Limonen. Die Natur des zwischen 180—190° siedenden Hauptbestandtheiles ist noch nicht aufgeklärt. Derselbe liess sich in Cynen (Dipenten) invertiren (4c).

15. Limettöl, das Oel der Fruchtschalen der in Ostindien heimischen *Citrus limetta Risso.* Spec. Gew. 0·9051 bei 15·5°, enthält ein Terpen vom Siedep. 176°; das Dibromid soll beim Erhitzen nur wenig Cymol liefern (Unterschied von Hesperiden). Der über 250° nicht flüchtige Antheil entsprach der Formel $C_{24}H_{28}O_5$,

bildete weisse, glimmerartige Blättchen vom Schmp. 162° und lieferte beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure (38).

Das Oel der Blätter von *Citrus limetta*, Risso, spec. Gew. 0.877, enthält 1. ein Terpen vom Siedep. 176—177°, 2. ein Keton, wahrscheinlich Methylnonylketon vom Siedep. 220—23s°, welches beim Oxydiren mit Chromsäure Essigsäure und Pelargonsäure lieferte, 3. ein über 280° siedendes, grün fluorescirendes Colophen (39).

16. Mandarinenöl, Oel aus den Fruchtschalen von *Citrus Bigaradia sinensis* (und *C. bigaradia myrtifolia*) (40), enthält ein Terpen vom Siedep. 178°, spec. Gew. 0·852 bei 10°; ist rechtsdrehend, und liefert eine Chlorwasserstoffverbindung $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$ (40).

17. Oel aus den Schalen von *Citrus Lumia Risso* siedet grösstentheils bei 186 bis 190°; das bei 180° siedende ist farblos, hat ein spec. Gew. von 0·853 bei 18°, ist rechtsdrehend, besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$, welches eine krystallinische Chlorwasserstoffverbindung $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$ bildet (131).

18. Neroliöl, Orangeblüthenöl, Pommeranzenblüthenöl. Im Handel werden 2 Sorten unterschieden, a) Essence de Néroli Bigarade aus den Blüthen der *Citrus Bigaradia*, und b) Essence de Néroli Portugal, Portugalöl, hergestellt aus den Blüthen der süssen Varietät von *C. vulgaris*. Siedet 180—230; spec. Gew. = 0·886 (87). Ersteres liefert ein feineres Aroma und findet Verwendung in der Eau de Cologne-Fabrikation (5d u. f.). Das Neroliöl zeigt eine eigenthümliche violette Fluorescenz, es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, und ein als »Aurade« bezeichnetes, bei 55° schmelzendes Stereopten (2).

19. Petitgrainsöl, wird erhalten durch Destillaton der Blätter und unreifen Früchte der Citrusarten, und sieht dem Neroliöl ähnlich. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (2).

Familie **Bixaceae.**

20. Canellaöl aus dem weissen Zimmt, der Rinde von *Canella alba*, Murry besteht aus Eugenol und Cajeputöl (Cineol) (41) spec. Gew. 0·962 bei 15°(87).

Familie **Burseraceae.**

21. Linaloëöl, Linaloëholzöl, Likariöl, *Essence de bois de Rose femelle*. Wird gewonnen aus dem Holz eines Baumes von Guyana, vielleicht *Amyris balsamifera*, L., oder *Elaphrium graveolens* (87). Nach Morin (42) stammt es von der weissen Ceder *(Bois de rose femelle) Likari Kanali* (Acrodiclidium). Der Geruch des Oeles erinnert gleichzeitig an Rosen und Citronen, spec. Gew. 0·868 bei 15°, Siedep. 198°, linksdrehend; Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Es liefert mit trockener Salzsäure eine Verbindung, $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$, welche mit Kalkhydrat destillirt ein als Licaren bezeichnetes Terpen bildet, eine farblose, aromatisch riechende, bei 168—172° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0·835 bei 18° (42).

22. Elemitöl, wird gewonnen durch Destillation von Elemiharz, herstammend von *Icica-* und *Amyris*-Arten mit Wasser (vergl. Bd. V, pag. 120. Nach Wallach (43) hat das Oel ein spec. Gew. 0·900 und ist rechtsdrehend. Es enthält Rechts-Phelandren (in den bis 175° siedenden Antheilen) und in der bei 175—180° siedenden Fraction reichliche Mengen von Dipenten, wahrscheinlich auch sauerstoffhaltige Verbindungen und Polyterpene.

23. Gomartöl aus Gomartharz von *Bursera gummifera*, Jacq. vergl. Bd. V, pag. 120; enthält ein Terpen (44), welches eine nadelförmige Chlorwasserstoffverbindung, $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$, lieferte.

24. Myrrhenöl, aus Myrrhe, ein Harz von *Balsamodendron Myrrha*, Nees

(vergl. Bd. V, pag. 125) Siedep. 266°, spec. Gew. 1·0189 bei 7,5° (45) linksdrehend; die bei 262—263° siedende Fraction entsprach der Formel $C_{22}H_{32}O$ (46).

25. Weihrauchöl, Olibanumöl, wird erhalten durch Destillation des von *Boswellia*-Arten abstammenden Weihrauchs mit Wasser. Vergl. Bd. V, pag. 126. Den Hauptbestandtheil bildet ein bei 156—158° sied. Terpen vom spec. Gew. 0·863 bei 12°, welches früher als Oliben bezeichnet wurde (47). Nach WALLACH (43) ist das Oliben mit Pinen (Links-Pinen) identisch (vergl. Terpene). Ausserdem fand er in dem Oel kleine Mengen von Dipenten (in der Fraction 177—179°).

Nach STENHOUSE und GROVES (49) stammt das Weihrauchharz oder Conimaharz von dem Hyawa oder Weihrauchbaum *(Icica heptaphylla Aubl.)*, der in Britisch Guiana heimisch sei. Das ätherische Oel siedet erst nach wiederholtem Digeriren über Natrium constant bei 264° und besteht aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, welches als Conimen bezeichnet wurde (vergl. Bd. V, pag. 121).

Familie **Cäsalpineae.**

26. Aloëholzöl von *Aloexylum Agallochum*, LOUR. besteht aus einem vorwiegend bei 200° siedenden Bestandtheil vom spec. Gew. 0·864, wahrscheinlich isomer mit dem Hauptbestandtheil des Citronellöls, $C_{10}H_{16}O$ (1).

27. Copaivaöl, das ätherische Oel des Copaivabalsams, abstammend von Copaiferaarten (vergl. Bd. V, pag. 117), wasserhell-hellgelb, von pfefferartigem Geruch, spec. Gew. 0·88—0·92; 0·893 bei 14° (50), siedet 245—260° (1, 50). Den Hauptbestandtheil bildet ein Diterpen (51, 50), $C_{20}H_{32}$, welches nach Behandlung mit Natrium bei 250—260° siedet (50), ein spec. Gew. 0.892 bei 17° besitzt und durch Oxydation Essigsäure und Terephtalsäure liefert.

Die bei 252—254° siedende Fraction liess bei der Oxydation assymmetrische Dimethylbernsteinsäure entstehen (52).

Familie **Cannabineae.**

28. Hanföl aus gemeinem Hanf, *Cannabis sativa* L., spec. Gew. 0·9289 bei 0°, Siedep. 256 bis 258°, enthält wahrscheinlich Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$. $[\alpha]_D = -10{\cdot}81$. Das Oel aus indischem Hanf *(Cannabis indica)* enthält denselben Kohlenwasserstoff) (53).

29. Hopfenöl wird erhalten durch Destillation der weiblichen Blüthen des Hopfens *(Humulus lupulus*, L.), nebst Blättern und anhaftendem Mehl (Hopfenmehl oder Lupulin). Wasserhell-gelb, von durchdringendem Hopfengeruch und brennendem Geschmack; spec. Gew. 0·91, siedet bei 125—300° (2), erstarrt noch nicht bei —17° (55), rechtsdrehend (2). Es enthält eine bei ca. 175° siedende Verbindung, die nach Rosmarin riecht und wahrscheinlich ein Terpen ist, und eine bei 210° siedende campherartige Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (54) (vergl. Bd. II, pag. 456). Beim Auftröpfeln des Hopfenöles auf schmelzendes Kali entsteht Terpen, kohlensaures und valeriansaures Kalium. Salpetersäure erzeugt Valeriansäure und ein gelbes Harz (55). Reine Hopfenblüthen liefern ein Oel von feinerem Aroma als solches aus Hopfenmehl (5 a). In den Destillationswässern des Hopfens ist auch Valeriansäure enthalten (55).

Familie **Caprifoliaceae.**

30. Fliederblüthenöl, aus den Blüthen von *Sambucus nigra*, L.; wird nur in sehr geringer Menge erhalten, in der Parfümerie geschätzt; grünlich weisses, oft krystallinisch erstarrendes Oel, spec. Gew. 0·85 (2); soll ein Terpen enthalten (GLADSTONE) (56).

Familie Chenopodiaceae.

31. Oel von *Chenopodium anthelminticum*, L., synonym americanisches Wurmsamenöl. Spec. Gew. 0·908—0·960; siedet bei 180—245° (87).

Familie Compositae.

Achilleaöle.

32. Schafgarbenöl aus den Blüthen von *Achillea millefolium*, L. Das aus den Blüthen und dem Kraut gewonnene Oel ist dunkelblau, in der Kälte fast butterartig, spec. Gew. 0·85—0·91 (1). Das vorzüglichste Oel liefert die Schafgarbe in dem Stadium vor der Entwicklung der Blüthe 5 f. Die Wurzeln derselben Pflanze liefern ein gelbliches Oel von unangenehmem Geruch, die Samen ein grünliches Oel (1).

33. Edelschafgarbenöl aus Blüthen, Kraut, Samen von *Achillea nobilis*, L; blassgelb, dickflüssig, Geschmack campherartig, spec. Gew. 0·97—0·983 (1).

34. Ivaöl aus dem Kraut von *Achillea moschata* Jacq., vor der Blüthe gesammelt; bläulich grün von durchdringendem Geruch, pfefferminzartigem Geschmack. Spec. Gew. 0·9346 bei 15°, fängt bei 170° an zu sieden unter Erhöhung des Siedepunkts auf 260° (1). Bei 290° tritt Zersetzung des harzigen Rückstandes ein. Hauptbestandtheil: Ivaöl, Formel wahrscheinlich $C_{24}H_{40}O_2$; Siedep. 170—210° (57).

35. Oel aus *Achillea ageratum*, L.; spec. Gew. 0·849 bei 24°. Enthält eine bei 165—170° siedende Fractton, welche bei —18° nicht erstarrt und sich mit Brom verbindet, und eine von 180 bis 182° siedende Fraction, deren Zusammensetzung der Formel $C_{26}H_{44}O_3$ entsprach (58).

36. Alantöl, durch Dampfdestillation aus der Alantwurzel von *Inula Helenium*, L.; bildet eine gelbliche feste Masse, früher als Helenin bezeichnet, nach neueren Untersuchungen (59) aber ein Gemenge von Alantol und Alantsäureanhydrid. Das Alantol bildet ein gelblich gefärbtes, gegen 200° siedendes Oel von pfefferminzartigem Geruch und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Das Alantsäureanhydrid, $C_{15}H_{20}O_2$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen Nadeln, welche bei 66° schmelzen, bei 275° unter theilweiser Zersetzung sieden und bei gelindem Erwärmen sublimiren. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Behandlung mit Alkali liefern sie die Alantsäure, $C_{15}H_{22}O_3$. Diese ist zweiatomig und einbasisch. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, die bei 90—91° schmelzen. Verwandelt sich leicht wieder in das Anhydrid. In kaltem Wasser ist sie schwer, in kochendem leichter löslich. Das Silbersalz, $C_{15}H_{21}O_3Ag$, krystallisirt in kleinen, silberglänzenden Schuppen (59).

37. Oel aus den Blumen von *Anthemis cotula*; von starkem Geruch, saurer Reaction; spec. Gew. 0·858 bei 26°; 30§ destilliren von 120—200°, 30§ von 200 bis 280°, der Rückstand ist theerartig. Eine aus dem Oel gewonnene Säure schmolz bei 58° und war der Angelica- oder Tiglinsäure verwandt; das Caliumsalz lieferte beim Erwärmen Baldriansäure. Ausserdem ist vorhanden Hexylalkohol, der höchst siedende Antheil gleicht dem Anthemol aus *Anthemis nobilis* (8).

Oel von *Anthemis nobilis*, vergl. Kamillenöl, römisches, No. 51.

38. Arnicaöl aus den Arnicablumen von *Arnica montana*, L., gelbgrünes Oel spec. Gew. 0·906 bei 15° (2, 5f). Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Weingeist. Es bedarf zur Lösung 100 Thle. gewöhnlichen oder 16—20 Thle. absoluten Weingeist.

Das Oel der Arnicawurzeln ist dagegen in jeder Menge Alkohol und in 2 Thln. Weingeist löslich; gelb, spec. Gew. 0·9975 bei 16°; 1·0087 bei 0°. Das Oel siedet von 214—263°, grösstentheils 239—245°. Es enthält 1. Isobuttersäure

Phlorolester, 2. Dimethyläther des Thymohydrochinones (vergl. Ajowanöl), 3. Methyläther eines Phloroles (60).

Artemisiaöle.

39. Beifussöl aus der Wurzel von *Artemisia vulgaris*, L., blassgrünlichgelb, butterartig, neutral, von durchdringendem Geruch (1). Desgleichen aus dem Kraut und aus der Wurzel von *Artemisia abrotanum*, L. (5a).

40. Alpenbeifussöl aus dem Kraut von *Artemisia glacialis*, JACQ.; spec. Gew. 0·964 bei 20°, erstarrt bei 0° butterartig in Folge des Gehalts an einer bei 61° schmelzenden Fettsäure. Siedet bei 195—310° (5e).

41. Oel aus den getrockneten Blüthenträubchen von *Artemisia Barellieri*, spec. Gew. 0·923 bei 15°, siedet 180—210°, der Geruch erinnert an Rainfarn (5f)

42. Esdragonöl aus dem Kraut von *Artemisia Dracunculus*, L., spec. Gew. 0·945, siedet bei 200—206°; besteht fast ganz aus Anethol (83, 84).

43. Wermuthöl, aus dem in der Blüthe geernteten Kraut von *Artemisia absinthium*, L. Dunkelgrünes, durch wiederholte Rectification, nicht farblos werdendes Oel vom spec. Gew. 0·90—0·92, welches bei 180° anfängt zu sieden, zum grössten Theil bei 200—205° (75) destillirt. Diese Fraction war rechtsdrehend (75). Das Oel enthält ein unter 160° siedendes Terpen [vielleicht auch ein zweites bei 170—180° siedendes (74)], und besteht hauptsächlich aus Absinthol, eine dem Campher isomere Verbindung $C_{10}H_{16}O$ vom Siedep. 195° (73), endlich ein bei 270—300° siedendes blaues Oel, ähnlich dem des Kamillenöls. Absinthol wird durch Zinkchlorid (74) oder Phosphorsäureanhydrid (75), Phosphorpentasulfid (73), in Wasser und Cymol verwandelt.

Wurmsamenöl, Zittwersamenöl aus den Wurmsamen, den geschlossenen Blüthenkörbchen von *Artemisia cina*, BERG, wird erhalten als ein Nebenprodukt der Santoninbereitung. Gelblich braunes Oel von unangenehmem Geruch. Spec. Gew. 0·9271 bei 16° (77). Destillirt von 170—220°, grösstentheils bei 175° und löst sich in seinem gleichen Gewicht Weingeist von 0·85 spec. Gew. (1). Den Hauptbestandtheil bildet Cineol, $C_{10}H_{18}O$ (78, 77, 79, 76), welches identisch ist mit dem entsprechenden Bestandtheil des Cajeputöls (4b, 4n); Siedep. 176°, optisch inactiv, spec. Gew. 0·925 bei 16° (79). Kochende Salpetersäure verwandelt es in Fettsäure und Oxalsäure, es verbindet sich mit Brom, Jod, bildet mit Chlorwasserstoff die Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$ (77). Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid (80), Phosphorsäureanhydrid (79), Chlorwasserstoff in der Wärme (77, 93) auf Wurmsamenöl oder Cineol, am reinsten durch Zerlegung des Jodderivates, $C_{10}H_{18}J_2$, durch Anilin (77) entsteht ein Terpen: das Cynen, $C_{10}H_{16}$, welches identisch ist mit Dipenten und bei 181—182° siedet.

45. Blumea-Oel von *Blumea lacera* (Ostindien); spec. Gew. 0·9144, stark linksdrehend (61).

46. Dahliaöl, wahrscheinlich von *Dahlia pinnata*, CASS., besitzt starken Geruch, süsslichen Geschmack, butterartige Consistenz (134).

47. Eberwurzelöl aus der Wurzel von *Carlina acaulis*, L.; dunkelrothbraun, von narcotischem Geruch, spec. Gew. 1·0286 bei 21·9°. Siedet zur Hälfte 265—300°, der Rest verharzt. Nach Natriumbehandlung liefert das Oel ein Sesquiterpen vom Siedep. 250—253, spec. Gew. 0·8733 bei 22·8° (abweichend von den andern Sesquiterpenen, deren spec. Gew. 0·90—0·92). Den Hauptbestandtheil des Rohöls bildet ein unter 21 Millim. Druck bei ca. 169—171° siedendes schweres Oel. Ausserdem ist ein in Kältemischung in weissen Blättchen krystallisirender Bestandtheil vorhanden (62).

48. Erechthites-Oel aus dem Kraut von *Erechthites hieracifolia Rafinesque (Senecio hieracifolius L.)*, spec. Gew. 0·8742, rechtsdrehend (63). Nach Natrium-

behandlung lässt sich ein bei 175° siedendes Terpen isoliren, spec. Gew. 0·8380 bei 18·5°. Verbindet sich mit 1 Mol. Chlorwasserstoff, ohne zu krystallisiren. Das von 240—310° Uebergehende hatte ebenfalls die Zusammensetzung eines Terpens (64).

49. Erigeronöl aus dem Kraut von *Erigeron canadense*, L., hellgelb, von scharfem Geschmack, oxydirt sich rasch an der Luft, spec. Gew. 0·8636, nach dem Rectificiren 0·8603 (63). Siedet grossentheils bei 175—177° (65, 66). Ist in Weingeist von 85% unlöslich, Kalilauge bewirkt orangerothe Färbung. Besteht aus einem rechts drehenden (65) Terpen, welches sich wie Limonen verhält (66). Nach Behandlung mit Natrium siedet es bei 176°, bildet mit 2 Mol. Chlorwasserstoff Krystalle vom Schmelzpunkt 47—48°. Dieses Terpen hat ein spec. Gew. von 0·8464 (64, 65). Beim Bromiren entsteht ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, welches identisch ist mit Limonentetrabromid (66).

50. Kamillenöl, aus den Blumen von *Matricaria chamomilla*, L. s. *Chrysanthemum chamomilla*. Dunkelblau, mit blauer Farbe in Alkohol löslich, bei gewöhnlicher Temperatur dicklich, bei —6° fest (2), spec. Gew. 0·92—94, riecht stark nach Kamillen (1). Beginnt zu sieden bei 105°, der Siedepunkt steigt dann bis 255°, oberhalb welcher Temperatur die Dämpfe eine prächtig blaue Farbe zeigen und sich zu einem tiefblauen, dickflüssigen Oele verdichten (67). Der zuweilen als Azulen oder Cöruleïn (nicht zu verwechseln mit Baeyers Cöruleïn, Ber. 4, pag. 556) bezeichnete, auch in andern Oelen (Wermuth-, Schafgarbenöl) vorkommende blaue Farbstoff ist noch nicht rein isolirt. Derselbe löst sich in Aether, Benzol, Alkohol, ätherischen Oelen, ist schwefelfrei, stickstoffhaltig; die Lösung giebt ein Absorptionsspectrum; die Farbe wird durch Säuren und Alkalien in Grün verwandelt (68).

Aus den zuerst übergehenden Fractionen wurde ein 150—165° siedendes farbloses Oel von Kamillengeruch isolirt, welches dem Campher, $C_{10}H_{16}O$, isomer ist. Dieselbe Zusammensetzung besitzt die 270—300° siedende, schön blau gefärbte Fraction, bildet aber wahrscheinlich ein Polymeres des Camphers. Durch Behandlung des Kamillenöls mit Kalium entsteht ein Terpen, welchem nach der Dampfdichte die Formel $C_{30}H_{48}$ zukommen würde. Phosphorsäureanhydrid erzeugt aus dem blauen Oel ein kräuterartig riechendes farbloses Oel, $(C_{10}H_{14})_n$ (67).

51. Römisch-Kamillenöl, aus den Blüthen von *Anthemis nobilis* L., grünes Oel; beginnt bei 160° zu destilliren, bei 180—190° gehen etwa $\frac{2}{3}$ über, zuletzt steigt der Siedepunkt unter Verharzung auf 210°. Demarcay (69) hatte die Gegenwart der Ester der Valeriansäure und Angelicasäure mit dem Butyl- und Amylalkohol erkannt. Nach neueren Untersuchungen von Köbig (70) und Kopp (71) enthält das Oel kein Terpen, sondern folgende Bestandtheile: isobuttersauren Isobutylester (147—148°), angelicasauren Isobutylester (177—177·5°), tiglinsauren und angelicasauren Amylester (Siedep. resp. 200—201° und 204—205°) angelicasauren und tiglinsauren Ester eines neuen primären Hexylalkohols (in der nicht unzersetzt über 200° siedenden Fraction), endlich einen als Anthemol bezeichneten Terpenalkohol, $(C_{10}H_{16}O)$, vom Siedep. 213·5—214·5, isomer mit Campher.

52. Kikublätteröl, herstammend von *Pyrethrum indicum*, Cass., von campherartigem, etwas an Eucalyptus erinnerndem Geruch, spec. Gew. 0·885, Siedep. 165 bis 175° (5a, 5c). Kikublüthenöl, der unter 180° siedende Theil ist von angenehmem, die weiteren Fractionen bis 220° von campherartigem Geruch (5a).

53. Rainfarrnöl aus den Blüthen und Blättern von *Tanacetum vulgare*, L.; blassgelbes Oel von campherartigem Geruch, spec. Gew. 0·923 bei 15° (72), neu-

tral, bräunt sich am Licht. Es enthält ein nach dem Rectificiren über Natrium bei 155—160° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, eine 195—196° siedende aldehydartige Verbindung, welche als Tanacetylhydrür bezeichnet wurde von der Zusammensetzung, $C_{10}H_{16}O$ (vgl. Bd. II, pag. 458), endlich einen alkoholartigen Campher, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 203—205°. Das Tanacetylhydrür bildet mit Natriumbisulfit eine krystallisirende Verbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird durch Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentasulfid etc. gespalten in Wasser und Cymol, $C_{10}H_{14}$; nascirender Wasserstoff verwandelt es in einen Alkohol, $C_{10}H_{18}O$; Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und Essigsäure.

Der oben erwähnte alkoholische Körper, $C_{10}H_{18}O$, liefert ein Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, der bei 160—165° siedet (72).

Familie **Cruciferae.**

54. Löffelkrautöl, aus dem frischen Kraut von *Cochlearia officinalis*, L., gelbliches Oel von scharfem Geruch, schwerer als Wasser, destillirt 158—165°. Den Hauptbestandtheil bildet das Isobutylsenföl resp. Isosulfocyanat des secundären Butylalkohols (enthalten in der Fraction 161—163°) (81).

55. Meerrettigöl, aus den Wurzeln von *Cochlearia armoracia*, L., stimmt überein mit Senföl (82).

56. Kressenöl, aus dem Samen von *Lepidium sativum*, L. (Gartenkresse), lichtgelbes Oel, spec. Gew. 1·014, Siedep. 226·5 (corr. 231·5), enthält neben geringen Mengen eines schwefelhaltigen Körpers (89) vorwiegend das Nitril der Alphatoluylsäure, C_8H_7N (88).

57. Brunnenkressenöl aus dem Kraut von *Nasturtium officinale*, R. Br. Spec. Gew. 1·0014 bei 18°, siedet 120—280°, nach einigen Fractionen wurde eine constant bei 253·5° (corr. 261°) siedende Substanz erhalten, welche sich als das Nitril der Phenylpropionsäure, C_9H_9N, erwies (90).

58. Senföl, aus den Samen des schwarzen Senfes, *Brassica nigra*, Koch, s. *Sinapis nigra*, L. und von *Sinapis juncea*, L. Das Senföl oder Schwefelcyanallyl, C_4H_5NS, ist nicht fertig gebildet in den Senfsamen enthalten, sondern entsteht und wird künstlich hervorgebracht durch Zerlegung des darin enthaltenen Glycosides, des myronsauren Kaliums. Das wirksame Enzym, welches die Spaltung veranlasst, Myrosin, kommt in den schwarzen und weissen Senfsamen vor. Näheres über diesen Vorgang vgl. Bd. IV, pag. 111 und pag. 482.

Behufs Fabrikation werden die fein zerquetschten Senfsamen durch Pressen entfettet, dann mit dem doppelten Gewicht oder soviel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht, bei 40° digerirt. Nach einer gewissen Zeit (z. B. über Nacht) hat sich die Bildung des Senföles vollzogen, welches dann mit Hilfe von Wasserdampf aus dem zuvor stärker verdünnten Brei aus einer kupfernen Blase abdestillirt wird. Näheres hierüber und über Vorkehrungen zum Schutz gegen die stark reizenden Dämpfe vgl. bei Muspratt (2).

Das Senföl ist leicht beweglich, spec. Gew. 1·010, Siedep. 148° (2), spec. Gew. 1·030 bei 10°, 1·025 bis 15°, 1·020 bei 20° (5a); von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem, die Athmungsorgane irritirendem Geruch. Auf der Haut bewirkt es Entzündung und zieht Blasen.

Da bei der Bildung und Destillation zuweilen eine theilweise Zerlegung des Senföles in freien Schwefel und Cyanallyl, C_4H_5N, eintritt, so erklärt sich, dass die Senföle des Handels oft letzteren Bestandtheil enthalten. Seine Entdeckung geschieht durch fractionirte Destillation, Siedep. 116°, das Destillat riecht nicht

scharf, sondern angenehm lauchartig. Verfälschungen mit Schwefelkohlenstoff sind zu entdecken, indem man im Wasserbade abdestillirt, das Destillat mit alkoholischem Kali schüttelt und dann nach dem Ansäuern mit Essigsäure den citrongelben Niederschlag von xanthogensaurem Kupfer hervorbringt (2). Ganz geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, bis ca. 0,5 %, finden sich in fast allen natürlichen oder künstlichen Senfölpräparaten, welche nach den von HOFMANN (91, 92) angegebenen empfindlichen Methoden entdeckt werden können. Das Vorkommen von etwas Schwefelkohlenstoff im natürlichen Senföl ist wahrscheinlich zu erklären durch eine Wechselwirkung zwischen dem Schwefelcyanallyl und dem gleichzeitig entstehenden Kaliummonosulfat (92). Ueber den Nachweis von Alkohol, Petroleum vgl. MUSPRATT (2).

Das aus russischen Senfsamen von *Sinapis juncea* bereitete Senföl erwies sich zuweilen als frei von Schwefelkohlenstoff (5a).

59. Verschiedene Cruciferenarten bilden in ähnlicher Weise wie *Brassica nigra* Schwefelcyanallyl. Eine solche Senfölbildung ist nachgewiesen für die Gattungen *Cheiranthus*, *Erysimum* (Wurzel), *Iberis* (Kraut und Samen), Samen von *Raphanus Raphanistrum*, *Capsella bursa pastoris*, *Sisymbrium officinale* (1) *Thlapsi arvense*, *Alliaria officinalis*, *Cochlearia Draba*, *Cheiranthus annuus* (89), *Cardamine amara* (1, 94) vgl. a. Meerrettigöl. Mehrere von den genannten ätherischen Oelen sollen neben Schwefelcyanallyl auch Schwefelallyl (Knoblauchöl) enthalten (1, 2). Quantitative Bestimmung des Senföls aus *Brassica napus*, *Brassica rapa*, *Br. campestris*, *Sinapis arvensis*, *Br. nigra*, *Sinapis alba* und den aus einigen derselben dargestellten Presskuchen, vgl. DIRCKS (95). Methodisches Derselbe (l. c.) und FÖRSTER (96).

Familie **Cupressineae.**

60. Wachholderbeeröl aus den Beeren von *Juniperus communis*, L., durch Dampfdestillation im möglichst frischen gequetschten Zustande. Einjährige unreife Beeren liefern geringere Ausbeute und ein Oel von etwas andern Eigenschaften als reife Beeren. Das aus den letztern gewonnene Oel ist in der Regel gelblich, weil über freiem Feuer destillirt, nach dem Rectificiren wasserhell, von eigenartigem an Terpentinöl erinnerndem Geschmack. Spec. Gew. 0·850—0·880 (2), dopp. rectificirt: spec. Gew. 0·863 bei 10°; 0·858 bei 15°; 0·855 bei 20° (5a); siedet 150—282° (2, 98). Es enthält vorwiegend Terpene. Ein reichlicher Antheil derselben besteht aus Pinen (4c). Beim Stehen scheidet sich ein Stearopten aus, das aus heissem Weingeist in federartigen Krystallen anschiesst (sog. Wachholdercampher) (1). Das Wachholderöl mischt sich klar mit ½ Th. absol. Alkohol, durch grössere Mengen wird es getrübt. Die Chlorwasserstoffverbindung erstarrt nicht leicht. Längere Berührung mit Wasser liefert nadelförmige Krystalle eines Terpentinölhydrates (2, 1). Der eigenartige Geruch des Wachholderbeeröles rührt wahrscheinlich von einem über 180° siedenden Essigester einer dem Terpen nahe stehenden Verbindnng her. Die höher siedenden Antheile bestehen aus dem Sesquiterpen, welches mit Salzsäure das bei 118° schmelzende Chlorhydrat liefert (SCHIMMEL u. Co., Ber. April 1890).

61. Sadebaumöl (Sabinaöl) aus den jungen Zweigen, Spitzen und Früchten von *Juniperus Sabina*, L. Nach dem Rectificiren wasserhell, spec. Gew. 0·89 bis 0·94, siedet 155—160 (1, 2), rechtsdrehend (1). Löslich im gleichen Vol. Alkohol. Ist mehr Alkohol zur klaren Lösung erforderlich, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Terpentinöl vor. (2). Es ist ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, (1, 2).

Die Chlorwasserstoffverbindung erstarrt nicht (1). Ausserdem ist ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, (Siedep. 275°) vorhanden (4e), (vgl. auch Betelblätteröl).

62. Kadeöl, ein empyreumatisches Oel von *Juniperus oxycedrus*, L. Aus den frischen Zweigspitzen derselben Pflanze wird durch Dampfdestillation ein Oel erhalten, welches im Geruch dem feineren Fichtennadelöl ähnelt (5f). Das empyreumatische Oel enthält dasselbe Sesquiterpen wie das Sadebaumöl (s. d.) (4e).

63. Cedernholzöl, aus dem Holz der virginischen Ceder, *Juniperus virginiana*, L. Man benützt die Holzabfälle der Bleistiftfabrikation, welche 2—3 % Oel liefern (2). Wasserhell, dickflüssig, siedet grossentheils bei 271°, spec. Gew. 0·9622 (2). Spec. Gew. 0·948 bei 10°; 0·940 bei 20° (5a). Die älteren Angaben über die Zusammensetzung des Cedernholzöles und das Vorkommen eines Cederncamphers (vgl. Bd. II, pag. 458) bedürfen einer Revision, da BERTRAM trotz häufigen Suchens einen solchen Campher nicht beobachten konnte (2). Ein stark verdicktes Cedernholzöl von der Consistenz des Ricinusöles und der Farbe des hellen Rheinweines hat sich für optische Zwecke vorzüglich bewährt (5e).

Cedernblätteröl, von den Blättern desselben Baumes destillirt, ist im Geruch dem Sadebaumöl ähnlich (5c).

64. Thujaöl, aus den Blättern und Zweigen von *Thuja occidentalis*, L., spec. Gew. 0·91—0·92 (2), 0·918 bei 15° (99). $[\alpha]_D = -5·19°$ (99). Siedet von 160° an, dann hauptsächlich 180—205°. Enthält ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, welches nach Natriumbehandlung bei 159—161° siedet; spec. Gew. 0·852 bei 15°, $[\alpha]_D = +36·7°$. Den Hauptbestandtheil des Thujaöles bildet das Thujol, $C_{10}H_{16}O$, welches in einer linksdrehenden ($\alpha^O = -8·28°$, Siedep. 195—197°) und eine rechtsdrehenden ($\alpha_D = +7·2°$; Siedep. 197—199°) Modifikation auftritt. Phosphorpentasulfid verwandelt es in Cymol. Die höher siedenden Fractionen (bis 230°) haben ebenfalls die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ (99).

Familie **Cupuliferae**.

65. Birkenöl aus *Betula lenta*, L., frisch farblos, wird mit der Zeit röthlich, spec. Gew. 1·180 bei 15°, Siedep. 218° (97). Die Zusammensetzung ist fast übereinstimmend mit der des Gaultheriaöles (1, 97), doch soll es kein Terpen enthalten. In dem Oel der Birkenrinde (von *Betula alba*) nimmt GLADSTONE (45) einen bei 171° siedenden, dem Cymol nahe stehenden Kohlenwasserstoff an, neben einem nach Juchten riechenden höher aber nicht constant siedenden Oel.

Die Blätter enthalten ein farbloses bei — 10° erstarrendes, in 8 Thln. Weingeist (von 0·85 spec. Gew.) lösliches Oel (1).

Anhang: Als Birkentheeröl oder Juftenöl wird der flüchtige Antheil des in Russland durch trockne Destillation des Birkenholzes gewonnenen Birkentheers bezeichnet. Ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aethern. Es dient zum Einreiben der Lederwaaren, um denselben den eigenartigen Juchtengeruch zu verleihen (2).

Familie **Diosmaceae**.

66. Buccoblätteröl aus den Blättern von *Barosma betulina* BART. et WENDL. (oder *Diosma crenata*, L.). Das Oel enthält ein Phenol, Diosphenol, welches aus Alkohol-Aether in monoklinen Nadeln krystallisirt, die bei 83° schmelzen, bei 233° unter partieller Zersetzung sieden. Die Zusammensetzung ist nach FLÜCKIGER (100), $C_{14}H_{22}O_3$, während SPICA (101) sie als eine Verbindung, $C_{10}H_{16}O_2$, ansieht. Die Krystalle sind sublimirbar, löslich in Alkohol, (0·83 spec. Gew.), weniger in

Aether, unlöslich in Wasser; alkoholisches Eisenchlorid färbt schmutziggrün. Reaction: neutral. Die Lösung in Alkalien wird durch Kohlensäure gefällt.

Der von dem Phenol befreite Theil des Oeles destillirt 205—210°, ist in Aetzlauge löslich, daraus durch Wasser fällbar, Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ (100, 101).

Familie **Dipterocarpeae.**

67. Gurjunbalsamöl aus dem Balsam von *Dipterocarpus laevis*. Enthält ein Terpen vom Siedep. 255—256°, spec. Gew. 0·9044 bei 15°, linksdrehend (102), (vgl. a. Bd. V, pag. 124). Das Oel verliert erst nach öfterem Rectificiren den vom Balsam herrührenden unangenehmen Geruch. Nach FLÜCKIGER giebt das in 20 Thln. Natriumbisulfit aufgelöste Oel mit einem Tropfen eines Gemenges gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine violette Färbung (5c).

68. Minjak-Lagam-Balsamöl. Gelbes Oel, siedet im Kohlensäurestrom 249—251°, spec. Gew. 0·923, linksdrehend. Zusammensetzung $C_{20}H_{32}$; bildet mit Chlorwasserstoff Nadeln, $C_{20}H_{32}\cdot 4HCl$, Schmp. 114° (102).

69. Campheröl, fliesst aus Einschnitten in die Rinde jüngerer Stämme von *Dryobalanops camphora*, COLEBR. Zähflüssiges Oel, röthlich, balsamisch riechend, rechtsdrehend. Beim Destilliren mit Wasser hinterlässt es ein Harz, der flüchtige Theil ist Borneen (2, 103), (vgl. Terpene).

Familie **Dryadeae.**

70. Nelkenwurzelöl aus der Wurzel von *Geum urbanum*, L.; angenehm zimmtartig riechendes Oel, in welchem sich krystallinische Bestandtheile ausscheiden (5a). Grüngelb, butterartige, in Weingeist löslich (1).

Familie **Ericaceae.**

71. Andromeda-Oel von *Andromeda Leschenaultii*, ist dem Gaultheriaöl ähnlich zusammengesetzt, mit dem Unterschied, dass es mehr salicylsauren Methylester und weniger Gaultherilen enthält (1, 104).

72. Gaultheriaöl (Wintergreenöl) aus dem Kraut von *Gaultheria procumbens*, L., (Nordamerika), dickflüssig, gelblich-grün, nach dem Rectificiren wasserhell, von lieblichem Geruch, siedet 200—222°, spec. Gew. 1·142 bei 15° (45), 1·189 bei 10°; 1·185 bei 15°; 1·182 bei 20° (5a). Zwischen 200—220° destillirt etwa ein Zehntel des Oeles, ein Terpen: Gaultherilen, $C_{10}H_{16}$ (105). (Siedep. nach Natriumbehandlung 160°). Der Rest des Oeles ist salicylsaurer Methylester (2).

Gaultheria punctata, BL. und *G. leucocarpa* liefern ganz ähnlich zusammengesetzte Oele vom Siedep. 221—223° (106).

73. Ledumöl, Porschöl, aus dem blühenden Kraut von *Ledum palustre*, L. (Wilder Rosmarin), weissgelbe, krystallinisch fettige Masse, spec. Gew. 0·932 bei 15°, siedet 180—250° (5b), von betäubendem Geruch, brennendem Geschmack, saurer Reaction. Enthält ein Eläopten und ein Stearopten (107).

Das Stearopten bildet farblose, glänzende Nadeln, welche in Weingeist von 95 § löslich sind. TRAPP isolirte aus dem Oel der Blüthen (108) eine aus Aether und Alkohol in prachtvollen Prismen krystallisirende Substanz, welche angenehmen Geruch, beissenden Geschmack besitzt, von Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird, die durch einen Tropfen Salpetersäure violett wird. Die Formel dieses, zuweilen als Ledumcampher bezeichneten Stearoptens ist nach TRAPP (108), $C_{28}H_{48}O$, nach HJELT und COLLAN, $C_{25}H_{44}O_2$, Schmp. 101° (112), RIZZA (109), $C_{15}H_{26}O$, vom Schmp. 104—105° (110). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Sesquiterpen (109). IWANOW macht Angaben über einen krystallinischen Körper, $C_5H_8O_2$, vom Schmp. 101°, Siedep. 174°, rechtsdrehend

(111). Diesen Angaben gegenüber konnten SCHIMMEL & Co. bisher aus Porschöl oder den einzelnen Fractionen, weder in Kältemischung, noch beim Stehen an der Luft eine Campherart sich abscheiden sehen (5b).

Das Eläopten des Porschöls soll sich mit Natriumbisulfit zu einer kautschukartigen, weissen Masse vereinigen, aus der es durch Säuren oder Alkalien wieder frei gemacht wird (107).

Aus den Blättern von *Ledum palustre* erhielt WILLIGK (114) ein Oel, das auch beim starken Abkühlen ein Stearopten nicht absetzte. Als Bestandtheile wurden in Uebereinstimmung mit FRÖHDE (113) beobachtet ein sauerstoffhaltiges Oel, $C_{10}H_{16}O$, welches als Ericinol bezeichnet wurde und in kleinerer Menge auch in anderen Ericaceen, wie *Rhododendron ferrugineum*, L., *Calluna vulgaris*, SALISB. *Erica herbacea*, *Arctostaphylos uva ursi*, KTH., vorkommen soll (114).

Das Ericinol hat ein spec. Gew. 0·874 bei 20°, Siedep. 240—242° (113). Ausserdem ist eine bei ca. 160° siedende Verbindung vorhanden, deren Zusammensetzung sich der des Terpens nähert, ferner wahrscheinlich in Esterform geringe Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, und einer öligen, durchdringend riechenden, leicht verharzenden Säure, welche annähernd die Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ hatte (113).

Familie **Euphorbiaceae.**

74. Cascarillaöl*) aus der Rinde von *Croton eluteria Bennet*, auf den Bahamainseln wachsender Baum; farblos bis bräunlichgelb, rechtsdrehend, spec. Gew. 0·862; enthält ein bei 172° siedende Terpen und eine Sauerstoffverbindung VÖLCKER) (1).

---

*) 138) JACOBSEN, Ann. 157 (1871), pag. 232. 139) EYKMANN, Ber. 22 (1889), pag. 2736. 140) GLADSTONE, Jahresb. d. Chemie 1872, pag. 815. 141) WRIGHT, Ebendas. 1875, pag. 852. 142) EDWARD KREMERS, Bericht v. SCHIMMEL u. Co. April 1888, pag. 13; Oct. 1888, pag. 16. 143) GINTL, Bot. Jahresb. 1879, pag. 374. 144) FLÜCKIGER, Bot. Jahresb. 1876, pag. 815. 145) KAYSER, Ber. 17 (1884), pag. 2228. 146) BRUYLANTS, Jahresber. d. Pharmacogn. 14 1879), pag. 160; Bot. Jahresb. 1879, pag. 375. 147) SHENSTONE, Jahresb. d. Pharmacogn. 16/17 (1881/82), pag. 611. 148) SAUER u. GRÜNLING, Ann. 208 (1881), pag. 75 (Anmerk.). 149) LALLEMAND, Ann. 114 (1860), pag. 197. 150) SCHIMMEL u. Co., Jahresb. d. Pharmacogn. 15 (1880), pag. 154. 151) FLÜCKIGER u. POWER, Botan. Jahresb. 1880, pag. 427. 152) BECKMANN, Tagebl. d. Naturf.-Versamml. Wiesbaden 1887, pag. 280. 153) FLÜCKIGER, Pharmacognosie II. Aufl. (1883), pag. 683. 154) FLÜCKIGER, Ber. 9 (1876), pag. 472. 155) KANE, Journ. f. prakt. Chem. XV. (1838), pag. 160. 156) BUTLEROW, Jahresber. d. Chem. 1854, pag. 594. 157) ARPPE, Ann. 58 (1846), pag. 41. 158) JAHNS, Bot. Jahresb. 1880, pag. 421. 159) JAHNS, Bot. Jahresb. 1879, pag. 375; Archiv d. Pharmacie, 215 (1879), pag. 1. 160) BRUYLANTS, Bot. Jahresb. 1879, pag. 375. 161) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 15 (1882). pag. 2854. 162) GAL, Jahresb. d. Chem. 1869, pag. 782; Zeitschr. d. Chem. 1869, pag. 220. 163) MAISCH, Bot. Jahresb. 1884, pag. 156. 164) BRUYLANTS, Jahresb. d. Pharmacognosie 14 (1879), pag. 160. 165) VON WEBER, Ann. 238 (1887), pag. 89. 166) PATTISON MUIR, Botan. Jahresb. 1880, pag. 427. 167) PATTISON MUIR u. SUGIURA, Jahresb. d. Pharmacogn. 12 (1877), pag. 401. 168) Dieselben, Jahresb. d. Chem. 1878, pag. 980. 169) SAINT EVRE, Ann. chim. phys. (3) 12 (1844), pag. 107. 170) MUIR, Botan. Jahresb. 1876, pag. 810. 171) HALLER, Compt. rend. 94 (1882), pag. 132. 172) JAHNS, Ber. 15 (1882), pag. 816. 173) LALLEMAND, Ann. chim. phys. (3) 49 (1857), pag. 155. 174) HAGER, Jahresb. d. Pharmacogn. 16/17 1881/82, pag. 612. 175) BURI, Botan. Jahresb. 1878, pag. 278. 176) P. FEBVE, Ber. 14 (1881), pag. 1720. Compt. rend. 92 (1881), pag. 1290. 177) JAHNS, Ber. 13 (1880), pag. 1141; botan. Jahresber. 1880, pag. 421. 178) BLAS, Ann. 134 (1865), pag. 1. 179) KÜGLER, Ber. 16 (1883), pag. 2841. 180) WALLACH, Ann. 252 (1889), pag. 94. 181) STILLMANN, Ber. 13 (1880),

Familie **Geraniaceae.**

75. Geraniumöl, ächtes, aus den Blättern von *Geranium odoratissimum*, L.; auch von *Pelarganium roseum*, W., farblos, zuweilen grünlich oder bräunlich, riecht dem Rosenöl ähnlich und dient zur Verfälschung desselben, wird aber selbst durch Citrongrasöl verfälscht (2). Spec. Gew. 0·897 bei 15°; optische Drehung — 7·20° bei 100 Millim. (87). Ueber die chemische Zusammensetzung ist wenig sicheres bekannt. Als Bestandtheile werden genannt Geraniol, $C_{10}H_{18}O$ (vgl. Bd. II, pag. 455) und Pelargonsäure.

Familie **Gramineae.** Andropogonöle.

76. Citronellaöl, Citrongrasöl, indisches Melissenöl von *Andropogen Nardus L.* Geruch angenehm, melissenartig; spec. Gew. bei 10° 0·900; 15° 0·896; 20° 0·893 (5a). Bestandtheile: Citronellöl, wahrscheinlich $C_{10}H_{18}O$ (vgl. Bd. II, pag. 456), Siedep. 200° (140), 210° (141). Verwandelt sich mit Phosphorpentasulfid in ein Gemenge von Terpenen (nach Wright entsteht Cymen), mit Phosphorchlorid in $C_{10}H_{17}Cl$, welches beim Erhitzen in Chlorwasserstoff und $C_{10}H_{16}$ (Siedep. 168—173°) zerfällt. Das Bromadditionsprodukt liefert beim Erhitzen Cymol (Siedep. 176·5°) (141).

Ausser dieser campherartigen Verbindung sollen vorhanden sein: ein Keton, $C_7H_{14}O$ oder $C_7H_{12}O$; ein Terpen, $C_{10}H_{16}$; Essigsäure, Baldriansäure. Die Verbindung $C_7H_{12}O$ wurde vorläufig als Citronellon bezeichnet (142).

77. Gingergrasöl, indisches Palmarosaöl, indisches Geraniumöl, aus *Andropogen Schonäntus L.* (sog. Geranium- oder Rusa-Grass) (5a), riecht angenehm rosenartig (2). Spec. Gew. 0·906 bei 15°; optische Drehung = + 5° bei 100 Millim.

---

pag. 629. 182) Jobst u. Hesse, Ann. 199 (1879), pag. 77. 183) Alex. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 58 (1853), pag. 463. 184) Grimaux u. Ruotte, Ann. 152 (1869), pag. 88. 185) Flückiger, Jahresb. d. Pharmacogn. 11 (1876), pag. 467. 186) Arzruni, Pogg. Ann. 158 (1876), pag. 244. 187) Jul. Schiff, Ber. 17 (1884), pag. 1935. 188) Poleck, Ber. 19 (1886), pag. 1094. 189) Am. Journ. of Pharm. XLV, pag. 300; XLVII, pag. 246; Proceedings americ. pharmac. Association XXVI, pag. 772. 190) Stenhouse, Ann. 95 (1855), pag. 103. 191) Kuhn, Botan. Jahresb. 1877, pag. 642. 192) Schaer, Jahresb. d. Chem. 1882, pag. 1183. 193) Semmler, Ann. 241, pag. 90 u. 149. 194) Wertheim, Ann. 51 (1844), pag. 289; 55 (1845), pag. 297. 195) Beckett u. Wright, Jahresb. d. Chem. 1876, pag. 398. 196) Craig, Botan. Jahresb. 1880, pag. 429; Jahresb. d. Pharmacogn. 16/17, 1881/82, pag. 611. 197) Lloyd, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 97. 198) Cahours, Ann. 35, pag. 312 u. 41, pag. 56. 199) Eykmann, Ber. 14 (1881), pag. 1720. 200) Derselbe, Ber. 18 Ref. (1885), pag. 281. 201) Maisch, Jahresb. d. Pharmacogn. 20 (1885), pag. 93. 202) Schacht, Jahresb. d. Chem. 1862, pag. 461. 203) Wright, ebendas., Jahrg. 1873, pag. 369. 204) Flückiger, Ber. 9 (1876), pag. 472. 205) Beringer, American. Journ. of Pharmacy 1888, No. 9. 206) Wallach, Ann. 225 (1884), pag. 314. 207) Gladstone, Jahresb. d. Pharmacogn. 7 (1873), pag. 455. 208) Cloëz, Ann. 154 (1870), pag. 372. 209) Jahns, Ber. 17 (1884), pag. 2941; Jahresb. d. Pharmacogn. 20 (1885), pag. 335. 210) Jahns, Archiv, d. Pharmacie Bd. 227 (1889), pag. 174. 211) Brüning, Ann. 104 (1857). pag. 204. 212) Williaam, Ann. 107 (1858), pag. 242. 213) Church, Jahresb. d. Chem. 1875, pag. 853. 214) Oeser, Ann. 131 (1864), pag. 277. 215) Baur, Jahresb. d. Pharmacogn. 2 (1867), pag. 350. 216) Blanchet, Ann. 7 (1833), pag. 154. 217) Flückiger, Jahresb. d. Pharmacogn. 3 (1868), pag. 386; Zeitschr. d. Chem. 1870, pag. 126. 218) Lloyd, Bot. Jahresb. 1880, pag. 429. 219) Bertram u. Gildenmeister, Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) Bd. 39 (1889), pag. 349. 220) Oglialore, Ber. 8 (1875), pag. 1357. 221) E. Schmidt, Ber. 10 (1877), pag. 188. 222) Eberhardt, Jahresb. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 365. 223) Husemann. Die Pflanzenstoffe, I. Aufl (1870), pag. 1161. Schluss der Litteratur vergl. bei No. 163 Angosturaöl, *Rutaceae*.

(87). Den Hauptbestandtheil bildet das Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, (138) (vgl. Bd. II, pag. 455).

78. Lemongrasöl, indisches Verbenaöl von *Andropogen Citratus* D. C.; riecht citronenartig (2), enthält »Citral«, $C_{10}H_{16}O$. Siedep. 222—227°, vergl. Eucalyptusöle (5d).

79. Türkisches Geraniumöl, Palmarosaöl. Rosensöl von *Andropogon Pachnodes* gelblich, dünnflüssig, nicht leicht erstarrend (143). Spec. Gew. 0·890 bei 15° optisch inactiv (87).

80. Vetiveröl, Iwarancusawurzelöl, wird aus dem sogen. Cuscus, den Wurzeln des in Ostindien heimischen *Andropogon muricatus*, Retz, destillirt; dickliches Oel von grüner Farbe (2).

Familie **Hamamalideae.**

81. Storaxöl, Destillat aus dem Storax (vergl. Bd. V, pag. 128). Enthält die mit Wasserdämpfen flüchtigen, angenehm riechenden Bestandtheile des Storax und dient als Ersatz des letzteren in der Parfümerie (5d).

Familie **Helleboreae.**

82. Nigellaöl, aus den Samen von *Nigella sativa*, L.; wasserhell, fluorescirend; besteht aus Terpen und einem Körper $C_{20}H_{24}O$ (1).

Familie **Iridaceae.**

83. Irisöl, wird aus der Veilchenwurzel von *Iris florentina*, L., durch Dampfdestillation unter Beobachtung möglichst niedriger Temperatur hergestellt. Es besitzt Salbenconsistenz und hat lieblichen Veilchengeruch, welcher es für die Parfümerie höchst werthvoll macht. Das Stearopten besteht aus Myristinsäure (Schmp. 54°) (144). Den Träger des Aromas bildet ein noch nicht näher untersuchtes Oel.

84. Safranöl aus dem Safran, den Blüthennarben von *Crocus sativus*, durch Destillation mit Wasser im Kohlensäurestrom erhalten, ist kaum gelblich, dünnflüssig, besitzt intensiven Safrangeruch, oxydirt sich leicht an der Luft, wobei es dick und bräunlich wird. Es hat die Zusammensetzung eines Terpens, $C_{10}H_{16}$ (145). Identisch mit diesem Terpen ist wahrscheinlich jenes, welches durch Spaltung des im Safran vorkommenden Glucosides, *Pikrocrocin*, durch Säuren entsteht (vergl. Bd. IV, pag. 489).

Familie **Labiatae.**

85. Hedeomaöl, amerikanisches Poleyöl, von *Hedeoma pulegioides*, Pers., hellgelb von starkem Geruch, spec. Gew. 0·948 (1), 0·940, Siedep. 150—280° (5c).

86. Hyssopöl, Ysopöl, aus dem Kraut aus *Hyssopus officinalis*, L., farbloses bis grünlich gelbes Oel von campherartigem Geruch; spec. Gew. 0·88—0.98; destillirt 142—162°; löslich im gleichen Gewicht Weingeist von 0·85 spec. Gew. (1), bildet ein Gemenge sauerstoffhaltiger Oele.

87. Lavendelöl, aus den Blüthen und jungen Trieben von *Lavandula officinalis*, Chaix; frisch dargestellt farblos, wird es allmählich dunkel und dick. Spec. Gew. 0·895 bei 15°, 0·890 bei 20° (5d); destillirt 185—250°, ist löslich in 8 Thln. Alkohol von 80 Vol.% (5d), linksdrehend (146). Der erste Theil des Destillats enthält Ameisensäure neben etwas Essigsäure. Im Uebrigen besteht das Oel vorwiegend aus einem Gemenge von Borneol und Campher, Terpen und einem beim Destilliren zurückbleibenden Harz (146). Das Terpen, welches den Träger des lavendelartigen Geruchs bildet, ist im französischen Oel reichlicher als im englischen enthalten (147), siedet bei 162° und ist linksdrehend (146), besteht also wahrscheinlich aus Links-Pinen (der Ref.). Die Angabe des

Vorkommens von Borneol und Campher im Lavendelöl konnte übrigens von SCHIMMEL & Co. (87) trotz oft wiederholten Suchens nicht bestätigt werden.

88. Spicöl von *Lavendula spica*, CHAIX; dem Lavendelöl ähnlich, aber von geringerem Werth; dunkelgrün, von campher- oder terpentinartigem Geruch. Spec. Gew. 0·9081 bei 15°; linksdrehend (146), schwach rechtsdrehend (284). Als Bestandtheile sind nachgewiesen 1. ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 158°, verhält sich gegen Chromsäure wie Terpentinöl (148), rechtsdrehend (284), (also Rechts-Pinen, der Ref.). Die Angaben über das Chlorhydrat differiren; nach der einen ist es flüssig (149), nach der andern (284) ist das Monochlorhydrat eine feste Verbindung vom Schmelzpunkt 129°; 2. eine dem Campher ähnliche Verbindung (149), 3. das dem Borneol isomere Eucalyptol resp. Cineol (146, 284). Dasselbe wurde aus der Fraction 178—180° erhalten, erstarrte beim starken Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche bei —3° wieder schmolz und lieferte das von WALLACH (4a) beobachtete zinnoberrothe Bromid, $C_{10}H_{18}OBr_2$ (284).

89. Oel aus den Blüthen von *Lavendula dentata*. Spec. Gew. 0·926 bei 15°; destillirt; vollständig von 170—200°; riecht dem Rosmarinöl und Campher ähnlich; enthält Cineol (5f).

90. Oel aus den Blüthen von *Lavendula Stoechas*, L.; spec. Gew. 0·942 bei 15°, siedet zwischen 180 und 245°, enthält in dem niedrigst siedenden Antheil Cineol; riecht dem Rosmarinöl ähnlich (5f).

91. Melissenöl aus dem blühenden Kraut von *Melissa officinalis*, L., farblos, blassgelb, von angenehmem Geruch, spec. Gew. 0·85—0·92, schwach sauer, lösl. in 5—6 Thln. Weingeist von 0·856 spec. Gew. (1).

92. Pfefferminzöl aus dem getrockneten Kraut resp. der ganzen Pflanze von *Mentha piperita* L., gelbliches bis grünliches Oel, dünnflüssig, von starkem Geruch, verdickt sich beim alt werden. Spec. Gew. 0·900—0·920, siedet zwischen 200 bis 220° (87); linksdrehend. Es ist löslich in der gleichen Menge Weingeist. Entsteht beim Vermischen mit gleichviel Weingeist von 90% nicht eine klare Lösung, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Terpentinöl vor (2). Bei 0° erstarrt es zum grössten Theil, manche Sorten bedürfen hierzu einer stärkeren Abkühlung. Um aus solchen das Stearopten zu erhalten, empfiehlt es sich, beim Rectificiren das letzte Drittel für sich aufzufangen und durch Abkühlen krystallisiren zu lassen (2). Das Rohöl enthält ca. 80—85% sogen. starkes Oel, vorwiegend bestehend aus Menthol, 10% Terpene, 5—10% harzigen Rückstand (150). Der flüssig bleibende Antheil enthielt bei sogen. Mitchamöl eine von 165 bis 175° siedende noch sauerstoffhaltige Fraction, welche nach dem Rectificiren über Natrium lieferte, a) ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ (165—170°) spec. Gew. 0·859 bei 20°, Drehung (100 Millim., 25°) = — 13°; b) ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, (173—176°) spec. Gew. 0·856 bei 20°, Drehung — 24·4°; beide Fractionen lieferten, mit Chlorwasserstoff gesättigt, flüssige Verbindungen; ferner in der von 250—275° siedenden Fraction ein nach dem Rectificiren über Natrium bei 253—260° siedendes Terpen resp. Sesquiterpen, spec. Gew. 0·912 bei 21°, Drehung + 9·2° (151). Das Stearopten des Pfefferminzöls besteht aus Menthol, $C_{10}H_{20}O$ (vergl. Bd. II., pag. 453). Neben dem Menthol kommt das um 2 Wasserstoffatome ärmere Menthon, $C_{10}H_{18}O$, vor (vergl. Bd. II, pag. 454), dessen Gegenwart für die Reindarstellung des Menthols störend ist (152). Ueber den Nachweis von Verfälschungen vergl. MUSPRATT (2), pag. 119.

Im Handel unterscheidet man englisches, deutsches, amerikanisches, japanesiches, neuerdings auch italienisches und russisches Pfefferminzöl. Am meisten

geschätzt ist das englische, besonders das Mitchamöl, welches oft 40—45% Menthol enthält, während sich im amerikanischen davon nur 20—25% vorfinden (2).

Das italienische Pfefferminzöl zeigte ein spec. Gew. von 0·921—0·915 bei 19° und siedete zwischen 195—222°; in Kältemischung fand eine Ausscheidung von Menthol nicht statt (5e).

Das russische Pfefferminzöl zeigte ein spec. Gew. 0·908 bei 20°, Siedepunkt 195—222°, wurde in Kältemischung nur dünn breiartig, enthielt also nur geringe Mengen von Menthol (5e).

93. Das japanesische Pfefferminzöl ist am reichsten an Menthol, von dem es 50—55% enthält (2). Es besitzt einen bitteren Beigeschmack, der vielleicht von Menthon, $C_{10}H_{18}O$, herrührt (5a). Die Mutterpflanze ist nicht besonders benannt. Sie soll am meisten der *Mentha aquatica var. subspicata* ähneln (87, 153). Als gewöhnliches rectificirtes japanesisches Pfefferminzöl wird auch das Nebenprodukt der Darstellung des krystallisirten Menthols in den Handel gebracht (5a).

94. Krauseminzöl aus dem Kraut von *Mentha crispa*, zum Theil wohl auch von *M. aquatica*, L. und von *M. silvestris*, L. (154). Spec. Gew. des deutschen Krauseminzöls 0·930 bei 10°, 0·925 bei 15°, 0·922 bei 20° (5a), bei verschiedenen Sorten 0·91—0·93 (2). Es ist gelblich und nimmt bald dunklere Farbe an; linksdrehend: —9°·3 (154). Beginnt bei 170° zu kochen, der grösste Theil geht über 200° über. Es enthält ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, und eine dem Carvol des Kümmelöls (s. d.) isomere Verbindung, $C_{10}H_{14}O$, Krauseminzcarvol, welches sich dem ersteren im Allgemeinen gleich verhält, jedoch durch das optische Drehungsvermögen und den Geruch unterscheidet: Spec. Gew. = 0·9593 bei 20°; α_D = —62·46°, Siedep. 223—224° (251).

Im Handel unterscheidet man deutsches und amerikanisches Krauseminzöl, die keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Von geringerem Werth ist das russische Krauseminzöl, spec. Gew. = 0·883 bei 20° (5e).

95. Poleyöl aus *Mentha pulegium*, L., auch aus *Pulegium micranthum*, Claus (Russland). Das vorwiegend im südlichen Frankreich und Spanien aus dem Kraut von *M. pulegium* gewonnene Oel siedet 183—188°, spec. Gew. 0·927 (2, 5c, 155). Das rectificirte spanische Poleyöl zeigte ein spec. Gew. 0·945 bei 15°, siedete 180—230°, mehr als 80% gingen erst zwischen 220—230° über (5c). Das aus der in den Steppen von Südrussland heimischen *Pulegium micranthum* gewonnene Oel siedet 202—227°; der grösste, bei 227° übergehende Antheil hat ein spec. Gew. von 0·932 bei 17° und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Schmelzendes Kali erzeugte daraus Essigsäure und Valeriansäure (156).

96. Monardaöl aus dem Kraut von *Monarda punctata*, L., enthält 50% eines linksdrehenden Terpens, $C_{10}H_{16}$ (5d) und Thymol (157), von welchem ca. 25% vorhanden sind (5d), (rechtsdrehend), neben Sauerstoffverbindungen, $C_{10}H_{18}O$, Ameisen-, Essig-, Buttersäure (5d).

Der Siedepunkt des noch nicht rein, sondern sauerstoffhaltig gewonnenen Terpens betrug 224° (157).

97. Gewöhnliches Dostenöl, aus dem blühenden Kraut von *Origanum vulgare*, L., blassgelb, spec. Gew. 0·900—0·950 (2), 0·871 bei 15° (158), α_D = —34·4° (158), Siedep. 161° (1). Es besteht vorwiegend aus einem Terpen (2) und enthält nur sehr geringe Mengen Phenole (158).

98. Cretisch-Dostenöl oder spanisches Hopfenöl aus dem blühenden Kraut von *Origanum creticum*, L. Das röthlichgelbe Oel dunkelt an der Luft leicht durch seinen Gehalt an Phenolen. Meist dickflüssig und gelbbraun, spec.

Gew. 0·93--0·98 (2, 159). Die Hauptbestandtheile bilden ein Terpen und Carvacrol, $C_{10}H_{14}O$, oder Methylpropylphenol, isomer mit dem Carvol des Kümmels und mit Thymol. Die Menge des Carvacrols ist sehr schwankend und betrug bei verschiedenen Sorten des Oeles 30—80 % (159).

Aechtes Cretisch-Dostenöl löst sich in Weingeist von 90 % in jedem Verhältniss, die Lösung wird durch Eisenchlorid grün oder violett gefärbt. Phosphorchlorid erzeugt lebhafte Reaction und schliesslich himbeerrothe Färbung. Eine ähnliche Färbung bewirkt Brom, in Chloroform gelöst (159).

99. Oel von *Origanum hirtum*, Lk., röthlichgelb, von thymianartigem Geruch, spec. Gew. 0·951 bei 15°, $\alpha_D = -0·4°$. Es enthält ausser Kohlenwasserstoffen (nicht untersucht) vorwiegend Carvacrol, neben kleinen Mengen eines zweiten Phenols, welches sich mit Eisenchlorid rothviolett färbt (159).

100. Majoranöl von *Origanum Majorana*, L., gelblich-grünlich, später bräunlich. Spec. Gew. 0·89—0·91 (2), 0·901 bei 15° (160). Reaction sauer, $\alpha_D = +35°$ (160). Siedet 163° (1, 2), 185—220° (160). Bei — 15° scheidet sich ein campherartiges Stearopten aus.

Als Bestandtheile sind ermittelt ein 160—162° siedendes Terpen (wahrscheinlich Pinen) (160), ein 178° siedendes Terpen, welches mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet (161), ein bei 200—220° siedendes Sesquiterpenhydrat, $C_{15}H_{24}H_2O$ (161), Gemenge von Verbindungen, welche dem Campher, $C_{10}H_{16}O$, und dem Borneol, $C_{10}H_{18}O$, isomer sind (160), die wohl Bestandtheile des Stearopten bilden.

101. Patchouliöl aus den Blättern von *Pogostemon Patchouli*, Lindl., gelblich braun, etwas dickflüssig, spec. Gew. 0·955—1·01 bei 15·5° (45). Siedet 282—294° (162). In der Kälte scheidet sich eine Campherart, $C_{15}H_{26}O$, ab, Patchoulicampher (vergl. Bd. II, pag. 459), hexagonal, Schmp. 54—56°, Siedepunkt 296 (162, 163). Neben diesem Campher sind Kohlenwasserstoffe vorhanden und ein bei höherer Temperatur übergehendes blaues Oel (45). Enthält ein Sesquiterpen (4e) (vgl. Betelblätteröl).

102. Rosmarinöl, Anthosöl, aus dem frischen Kraut und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* L., farblos, wird beim Aufbewahren dunkel und dickflüssig. Spec. Gew. 0·890—0·910 (5f), 0·881—0·907 (Schimmel u. Co., Ber. April 1890), siedet 150—260° (2). Bis 200° gehen 88·5 Vol.% über (5d). Bis 170° gingen über bei französischem Oel: 39—46 %, bei italienischem (dalmat.) Oel: 4·5—13 %. Es besteht grossentheils aus Terpen, welches 157—160° siedet und linksdrehend ist (also wahrscheinlich Links-Pinen, der Ref.) (164). Ferner bestehen die zwischen 180—210 und 210—250° siedenden Fractionen zum Theil aus Borneol und Lauruscampher (164). In der von 176—182° siedenden Fraction wurde Cineol nachgewiesen (165). Im spanischen und französischen Rosmarinöl wurde die Gegenwart des Pinens (vergl. Terpene) mit Sicherheit nachgewiesen (Ber. von Schimmel & Co., Oct. 1889, pag. 55).

103. Salveiöl, aus dem Kraut von *Salvia officinalis* L., grünlich bis bräunlich, nach dem Rectificiren farblos, spec. Gew. 0·86—0·92 (2), siedet 130—160°, in Weingeist von 0·85 spec. Gew. in jedem Verhältniss löslich (1). Die Bestandtheile des Salveiöls bilden 1. gewöhnlicher Laurineencampher, der sich auch beim Stehen als Stearopten abscheidet (früher als Salbeicampher bezeichnet), Schmelzpunkt 174°, Siedep. 205°, (uncorr.) (166). 2. ein Terpen vom Siedep. 156—158°, spec. Gew. 0·8535 bei 15°, linksdrehend (167). 3. ein ebenfalls linksdrehendes Terpen vom Siedep. 167—168°, Siedep. 0·8866 bei 15° (170, 167), nach Wallach

identisch mit Pinen (40). 4. etwas Sesquiterpen, Siedep. 260° (166). 5. **Salviol**, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 190—203° (167), 197—203°, rechtsdrehend (168). Phosphorsäureanhydrid erzeugt daraus unter Verharzung ein bei 172° siedendes Terpen (166). Durch Behandlung mit Brom, Salpetersäure, Chromsäure entsteht Campher (168). 6. Cineol enthalten in der 174- 178° siedenden Fraction (40).

104. Oel aus dem Kraut von *Satureja montana*, L., orangegelb, spec. Gew. 0·7394 bei 17°, $\alpha_D = -6·5°$ bei 17°; enthält Carvacrol und zwei Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich Terpene), von denen der eine bei 172—175, der andere bei 180—185° siedet.

Die Menge des Carvacrols betrug 25—40 %, Siedep. 232—233°, spec. Gew. 0·972 bei 17° (171).

Pfefferkrautöl aus dem Kraut von *Satureja hortensis*, L., gelb, dünnflüssig, spec. Gew. 0·898 bei 15°; $\alpha_D = -0·62$. Es enthält Cymol (20 %), Carvacrol (30 %), Terpen 50 %, und wenig eines Phenols (0·1 %). Letzteres wird durch Aether aus der Lösung in 15proc. Natronlauge nicht entzogen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung desselben violett. Es liefert ein bei 69° schmelzendes krystallinisches Phosphat. Das Terpen siedet 178—180°, spec. Gew. = 0·855 bei 15° (172).

106. Oel aus dem frischen Kraut von *Satureja thymbra*, L. Spec. Gew. 0·906 bei 15°, riecht nach Thymol. Bestandtheile Thymol (ca. 19 %); ferner Pinen (Siedep. ca. 160°), Cymol (175°), welches den Hauptbestandtheil bildet; geringe Mengen von Dipenten. In der über 200° siedenden Fraction fand sich der Essigester des Borneols (5f).

107. **Thymianöl**, aus dem blühenden Kraut von *Thymus vulgaris*, L., gelblich grünes Oel; spec. Gew. 0·87—0·90, linksdrehend, $\alpha_D = -34·4°$ (177), löslich im gleichen Gewicht Weingeist von 0·85 spec. Gew. (1). Destillate aus frischem Kraut zeigten ein höheres spec. Gew. (ca. 0·93), als solche aus trockenem Thymian (ca. 0·91) SCHIMMEL u. Co., Ber. April 1890. Es enthält Thymen, $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 160—165°, spec. Gew. 0·868 bei 20°, linksdrehend, bildet mit Salzsäure ein flüssiges Chlorhydrat; ferner Cymol und Thymol (173), (Fraction 225—235°). Neben dem Thymol ist in dem ächten Thymianöl noch ein zweites Phenol vorhanden. Dieses ist die Ursache der schmutzig grünlich-braunen, später röthlich werdenden Färbung, welche unverfälschtes Thymianöl mit Eisenchlorid annimmt (5f).

Breitet man einen Tropfen des Oels auf einem Objectträger aus, so bilden sich bei guten Oelen dicht neben einander lagernde Thymolkörperchen, die schon nach 3—4 Minuten erkennbar, nach 1—2 Stunden unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinen (174).

108. **Quendelöl**, Feldthymianöl, aus dem Kraut von *Thymus serpyllum*, L., goldgelb bis braunroth, spec. Gew. 0·89—0·91 (1), siedet 180—350° (175), linksdrehend. Es enthält ein Terpen, mehrere Phenole, von denen eines mit Eisenchlorid gelb-grün, das andere bräunlich-violette Färbung giebt (175). Nach FEBVE (176) ist Cymol (Siedep. 175—177°) vorhanden, nach JAHNS beträgt die Menge der Phenole nur ca. 1 %, und bestehen dieselben aus Thymol, Carvacrol und einem dritten Phenol, welches durch Eisenchlorid violett wird (177).

109. Oel aus dem Kraut von *Thymus capitatus*, LK.; spec. Gew. 0·901 bei 15°; ist dem Oel von *Satureja thymbra* ähnlich; doch ist der Thymolgehalt geringer (ca. 6 %). Ausserdem ist ein zweites Phenol von fast gleichem Siedepunkt vorhanden. Die übrigen Bestandtheile sind: Pinen, Cymol, Dipenten, Essigsäure-Bornylester (5f).

Familie Lauraceae.

110. **Campheröl**, japanisches von *Laurus camphora*, L. Das rohe Campheröl wird gewonnen durch Destillation von zerkleinertem Campherholz mit Wasser-

dämpfen. Aus dem Destillat scheidet sich Campher aus, der von den flüssigen Antheilen getrennt wird. Letztere kommen dann als Campheröl in den Handel. Dasselbe bildet eine Auflösung von Campher in verschiedenen Terpenen, Phenolen etc. Durch Abkühlung wird daraus noch Campher und durch fractionirte Destillation des flüssig bleibenden Theiles Safrol gewonnen. Hierbei resultiren als Nebenprodukte zwei Oele, welche als leichtes und schweres Campheröl bezeichnet werden.

Das leichte Campheröl des Handels hat ein spec. Gew. von 0·895 bis 0·900, Siedep. 175°. Das schwere Campheröl des Handels hat eine grüne Farbe, spec. Gew. von 0·960—0·970; Siedep. 240—270° (5a).

An Bestandtheilen sind bis jetzt im Campheröl nachgewiesen: Pinen, Phellandren, Cineol, Dipenten, Campher, Terpineol, Safrol, Eugenol, Sesquiterpen (274°) (5e). (vergl. a. Betelblätteröl). Das leichte Campheröl besteht vorwiegend aus niedriger siedenden Terpenen, Cineol etc., und wird in der Technik an Stelle des Terpentinöls verwendet, das schwere Campheröl besteht vorzugsweise aus Sesquiterpen (87).

Das von Yoshida (281) beobachtete sogen. Camphorogenol ($C_{10}H_{18}O_2$, Siedep. 212 bis 213°) ist nach Kingzett (282) nur eine Lösung von Campher in Campheröl.

111. Das Oel der Citronellfrüchte, welches in holländ. Indien »Minjak Sereh« genannt wird, und von *Tetranthera citratus*, Nees stammt, ähnelt dem Verbena-Oel; spec. Gew. 0·980, siedet 180—240°. Es enthält ein Terpen und das intensiv nach Citronen riechende »Citral«, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 222—227° (vergl. Eucalyptusöle) (5d).

112. Das Culilawanöl von *Cinnamomum Culilawan*, Nees ist farblos, schwerer als Wasser und riecht nach Cajeput- und Nelkenöl (1).

113. Das Kuro-moji-Oel aus den Blättern von *Lindera sericea* Bl., besitzt feinen balsamischen Geruch, spec. Gew. 0·901 bei 18°, und liess sich in folgende Fractionen zerlegen: 180—200°, vom Geruch nach Myrte und Coriander; 200—220°, Geruch an Linaloe-Oel erinnernd; 220—240°, erinnert an das im Krauseminzöl enthaltene Carvol (5e, 5f).

114. Lorbeeröl aus den Früchten des Lorbeerbaums, *Laurus nobilis* L., schwach gelbes, nach dem Rectificiren farbloses Oel, spec. Gew. 0·932 bei 15° (178), beginnt bei + 12° zu erstarren und wird bei niederen Temperaturen fest (2), destillirt von 170—250° (178). Die Bestandtheile bilden nach Blas (178) ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 164°, spec. Gew. 0·908 bei 15°, linksdrehend; ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Siedep. 250°, spec. Gew. 0·925 bei 15°, linksdrehend; endlich Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, Schmp. 42°. Die bei 164—166° übergehende Fraction enthält Pinen, die Fraction 174—176° besteht aus Cineol, das auch schon in der ersteren Fraction vorkommt (180).

115. Das Lorbeerblätteröl, von derselben Pflanze stammend, hat ein feineres Aroma als das aus den Früchten gewonnene Oel. Spec. Gew. 0·924 bei 20° (180). Das beim Fractioniren bei 158—168° Uebergehende enthält Pinen, das bei ca. 176° Siedende: Cineol. Die über 180° destillirenden Antheile rochen nach Anethol (180).

116. Massoy-Rindenöl von *Cinnamomum Kiamis*, Nees oder von *Massoya aromatica* (nach Beccari), die Abstammung ist noch nicht ganz sicher festgestellt. Das zuerst von Schimmel & Co. (5d) untersuchte Oel hat das spec. Gew. von 1·04, siedet 200—300°, enthält vorwiegend Eugenol (ca. 75%), ausserdem auch Safrol (5d). Nach Woy (283) ist das Oel leicht flüssig, klar, gelb, angenehm nach Nelken riechend; spec. Gew. bei 10° 1·0514; bei 13° 1·0504; schwach rechtsdrehend.

Ausser dem Hauptbestandtheil Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$ (Siedep. 246—247°, spec. Gew. 1·0719 bei 15°) sind vorhanden Terpen, Safrol (Siedep. 232—233°) und geringe Mengen kreosotartiger Körper. Das als Massoyen bezeichnete Terpen, $C_{10}H_{16}$, ist nicht identisch mit einem der von WALLACH beschriebenen Terpene; Siedep. 172—173°; spec. Gew. 0·8581 bei 18°; das Tetrabromid schmilzt bei 93°; das Dichlorhydrat bei 50°; es verliert selbst bei 6 stündigem Erhitzen auf 260—280° nicht seine optische Activität (näheres vergl. Terpene) (283).

117. Oreodaphne-Oel aus den Blättern von *Oreodaphne californica*, NEES, s. *Umbella lævia californ.*, NUTTALL; hellgelb, von dem Geruch der Blätter, spec. Gew. 0·94 bei 11°, liess sich zerlegen in eine Fraction 167—168°, welche der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2H_2O$ entsprach und in eine Fraction 215—216°, $C_8H_{12}O$, welche Verbindung sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe löste (181). Die Dämpfe reizen zu Thränen und Kopfweh (181).

118. Paracotorindenöl, das ätherische Oel der Paracotorinde, deren Stammpflanze noch nicht sicher ermittelt ist; farblos, neutral, von sehr angenehmem Geruch; spec. Gew. 0·9275 bei 15°, schwach linksdrehend. Dasselbe enthält: (182) α-Paracoten, $C_{12}H_{18}$, (isomer mit Hexamethylbenzol), Siedep. 160°, spec. Gew. 0·8727 bei 15°; färbt sich mit Schwefelsäure roth. β-Paracoten, $C_{11}H_{18}$, Siedep. 170—172°, spec. Gew. 0·8846 bei 15°, α-Paracotol $C_{15}H_{24}O$, Siedep. 220—222°; spec. Gew. 0·9262 bei 15°; β-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$, Siedepunkt 236°; spec. Gew. 0·9526 bei 15°; γ-Paracotol, $C_{28}H_{40}O_2$, Siedep. 240—242°; spec. Gew. 0·9650 bei 15°.

119. Pichurymbohnenöl aus den Cotyledonen von *Nectandra Puchury major und Nectandra minor*, NEES und MARTIUS; gelbgrün, enthält ein Terpen (noch etwas O-haltig) vom Siedep. 150°, ein farbloses 165°—170° siedendes Oel, dessen Geruch an Orangen erinnert, und welches dem vorher genannten gleich zusammengesetzt ist, ein 235—240° siedendes gelbgrünes Oel vom Geruch der Pichurymbohnen, endlich ein 255—265° siedendes blaues Oel von der Zusammensetzung $C_{38}H_{58}O$ (183).

120. Sassafrasöl aus dem Holz der Rinde und der Wurzel von *Sassafras officinalis*, NEES, s. *Laurus sassafras*, L. Im frischen Zustand farblos, nach längerem Aufbewahren röthlich gelb (2), spec. Gew. 1·05—1·07 (5a), beginnt bei 115° zu sieden, dann steigend auf 228—235°. Löslich in 4—5 Thln. Weingeist von 0·85 spec. Gew. (2). Den Hauptbestandtheil bildet das Safrol, neben welchem ca. 10§ eines als Safren bezeichneten Terpenes vorhanden sind.

Das Safren, $C_{10}H_{16}$, siedet 155—157° und ist rechtsdrehend; spec. Gew. 0·8345 bei 0° (184). Das Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$ (169, 184), erhält man in reichlichster Menge durch Abkühlen des zwischen 228—235° übergehende Antheils auf — 25°. Dasselbe bildet wasserhelle, lichtbrechende Krystalle des monosymmetrischen Systems (186), ohne optisches Drehungsvermögen (184). Die wiedersprechenden Angaben über den Schmelzpunkt erklären sich durch die Erscheinung der Ueberschmelzung. Nur kurze Zeit auf 70° erhitzt, erstarrt das Safrol selbst in Wochen bei — 12° nicht wieder (186, 185), nur bei 20° geschmolzen, erstarrt es leicht. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 5—17° (186); 8·5—10·5° (186, 185), Siedep. 231—233° (184, 187); 232°; spec. Gew. 1·108; Schmp. 11—12° (87). Flüssiges resp. überschmolzenes Safrol zeigte das spec. Gew. 1·1141 bei 0° (184). Neutral, in Alkohol und Aether löslich. Der Körper ist sehr beständig und verhält sich vielen Reagentien gegenüber passiv, liefert indessen mit Brom ein Pentabromsafrol, $C_{10}H_5Br_5O_2$, Schmp. 169—170° (184). Es verhält sich weder wie ein Aldehyd, noch wie Keton. Beim vorsichtigen Oxydiren mit übermangansaurem Kali entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Propionsäure (188) und Piperonylsäure (200, 188). Daraus schliesst EYKMANN (200), dass dem Safrol die Constitution $C_6H_3\left(\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}CH_2\right)(C_3H_5)$ (188) zukomme. Safrol ist identisch mit Shikinol

(vergl. Oel von *Illicium religiosum, Magnoliaceae).* Bei der Bromirung des Safrols erfolgt zuerst Addition von Brom in der Seitenkette, bevor ein drittes Bromatom substituirend eintritt. Je nach den Bedingungen entstehen dabei verschiedene Isomere, $C_{10}H_9Br_3O_2$, und bei Anwendung von überschüssigem Brom ein Pentabromid, $C_{10}H_7O_2Br_5$, Schmp. 168°—170° (283, 184, 187).

121. Spice-wood-Oel von *Laurus Benzoin*, L., enthält reichliche Mengen von Salicylsäuremethyläther (2), pag. 160. a) das Oel der Rinde: spec. Gew. 0·923 bei 15°, Siedepunkt 170—290° (87), b) Oel der Beeren, Literatur: (189)

122. Aechtes Zimmtöl, Ceylon-Zimmtöl aus der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum*, Nees, ist frisch farblos; beim Aufbewahren färbt es sich goldgelb, dann bräunlich. Spec. Gew. 1·03—1·035 (5a). Beginnt bei etwa 220° zu sieden, destillirt der Hauptmenge nach zwischen 240 und 260° (87).

Wie das Cassiaöl (s. u.) besteht auch das ächte Zimmtöl hauptsächlich aus Zimmtaldehyd, C_9H_8O (vergl. Aldehyde), unterscheidet sich aber vom Cassiaöl durch einen Gehalt von 4—8% Eugenol (2). Das Eugenol ist nachweisbar durch Schütteln des Zimmtöls mit 15proc. Natronlauge, wodurch das Eugenol gelöst wird. Das daraus durch Salzsäure abgeschiedene Eugenol gibt in alkoholischer Lösung mit einer Spur Eisenchlorid eine schöne blaue Farbe. Mischungen von Ceylon-Zimmtöl mit dem viel billigeren Cassiaöle sind durch den Geruch zu erkennen (2).

Schimmel & Co. theilen ferner folgende Criterien der Aechtheit des Ceylon-Oeles mit (5c): In kaltes Wasser getropft, muss es untersinken. Auf der Zunge muss es sofort die Empfindung hochgradiger Süssigkeit hervorbringen, welche die des Zuckers weit übertrifft, und dieser reine süsse Zimmtgeschmack muss anhalten bis ans Ende der Empfindung. Bei geringeren Sorten tritt zuerst ein nelkenartiger Geschmack auf, dem erst nach längerer Zeit eine geringe Süssigkeit folgt. Solche Oele haben keinen höheren Werth als Cassia-Oel.

123. Zimmtcassiaöl, Cassiaöl, gemeines oder chinesisches Zimmtöl, von *Cinnamomum Cassia*, Nees, *Cinnamomum aromaticum*, Nees, Rinde; etwas dickflüssig. Als Kriterien der Aechtheit des im Handel oft verfälschten Cassiaöls geben Schimmel & Co. an (5f): Cassiaöl soll bei 15° ein spec. Gew. von 1·050 bis 1·070 haben. Bei der Destillation müssen ca. 90% reines Cassiaöl übergehen, der Rückstand darf nach dem Erkalten nicht fest werden und den Charakter eines spröden Harzes annehmen, sondern muss mindestens dickflüssig bleiben. Derselbe soll 6—7%, keinenfalls aber mehr als 10% betragen. Das Oel beginnt in der Regel über 200° zu sieden, das Thermometer steigt rasch auf 240°; die Hauptmenge des Oeles destillirt zwischen 240—260°, zuletzt steigt die Temperatur unter Bildung weisser Wölkchen auf 280—290°.

Den Hauptbestandtheil bildet der Zimmtaldehyd, C_9H_8O (s. ächtes Zimmtöl), dessen Gegenwart und Menge auch den Werth der Cassiaöle bedingt. Die Menge betrug in reinen Oelen 72—89%, in verfälschten Oelen 47—63%. Die Bestimmung geschah indirect durch Ermittlung des mit Natriumbisulfit nicht verbindbaren Antheils der Nichtaldehyde (5f); vergl. auch Ber. von Schimmel u. Co., April 1890. Eugenol ist im Cassiaöl nicht enthalten (Unterschied vom echten Zimmtöl [2]). Die Nichtaldehyde des Cassia-Oels enthalten Essigsäure-Zimmtester und wahrscheinlich Essigsäure-Phenylpropylester (5f).

124. Zimmtblüthenöl aus den Zimmtblüthen (*Flores cassiae*) von *Cinnamomum cassia*; dickflüssig, von der Consistenz des Ricinusöls (2), braun, sauer, spec. Gew. 1·053 (190); enthält Eugenol, Benzoësäure und ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, vom Siedep. 160—165°, spec. Gew. 0·862

(190). In dem Oel wurde auch Zimmtsäure beobachtet (191), SCHAER (192), konnte weder Benzoësäure noch Zimmtsäure, dagegen geringe Mengen eines aldehydartigen Körpers beobachten. In dem selbst destillirten Oel der Cassia-Blüthen beobachteten SCHIMMEL & Co. (5f, pag. 14, 18), einen Gehalt an Zimmtaldehyd von 80·4 %; spec. Gew. des Oeles = 1·026 bei 20°.

125. Zimmtwurzelöl aus der Wurzel, ziemlich dünnflüssig, angenehm nach Zimmt und Nelken riechend (2), enthält keinen Zimmtaldehyd (190), dagegen oft viel, 50—70 %, Eugenol (190, 192), wahrscheinlich auch Safrol und nicht näher bestimmte Benzoësäureester, neben freier Benzoësäure. Neuerdings werden in China zwei neue Qualitäten von Cassia-Oel durch Destillation der Wurzeln und der Blätter des Cassiastrauches hergestellt, mit deren Untersuchung SCHIMMEL u. Co. (Ber. April 1890) beschäftigt sind.

Familie **Lichenes.**

126. Wandflechtenöl aus *Parmelia parietina*, ACH., grün, butterartig (1).

Familie **Liliaceae.**

127. Alliumöl aus den ganzen Pflanzen von *Allium ursinum*, L., dunkelbraun, von unangenehmem Geruch, brennendem Geschmack; spec. Gew. 1·015 bei 13°; es beginnt bei 96° zu destilliren, geht grossentheils von 95 bis 106° über. Den Hauptbestandtheil bildet das Vinylsulfid, C_4H_6S, resp. $(C_2H_3)_2S$, Siedep. 101°, spec. Gew. 0·9125. Daneben enthält es ein Polysulfid des Radicals Vinyl, geringe Mengen eines Mercaptans und Aldehyd (193).

128. Knoblauchöl aus denganzen Pflanzen mit Zwiebeln von *Allium sativum*, L., dunkel-braungelb, riecht stark nach Knoblauch, beginnt 150° zu sieden. Spec. Gew. 1·053 bei 15° (5f). Den Hauptbestandtheil bildet das Allylsulfid (vergl. Bd. I, pag. 492) $(C_3H_5)_2S$, gemengt mit wenig Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$ und einer höheren Schwefelungsstufe (194). Ausserdem ist etwas Sesquiterpen vorhanden, Siedep. 253·9°, verbindet sich mit Brom (195).

129. Zwiebelöl aus den Zwiebeln von *Allium cepa*, L., ist dem Knoblauchöl ähnlich zusammengesetzt. Spec. Gew. 1·036 bei 19° (87).

130. Aloëöl, erhalten durch Destillation von Aloë, blassgelb, von pfefferminzartigem Geruch, spec. Gew. 0·863, Siedep. 266—271° (196).

Familie **Lobeliaceae.**

131. Lobeliaöl, aus dem frischen Kraut von *Lobelia inflata*, L., von starkem Geruch, erstarrt bei 0° krystallinisch, und schmilzt dann erst bei 71° wieder (197).

Familie **Magnoliaceae.**

132. Sternanisöl aus den Samen von *Illicium anisatum*, LOUR. ist frisch wasserhell, schmeckt und riecht anisartig, spec. Gew. 0·990 bei 10°, 0·980 bei 20° (5a). Den Hauptbestandtheil bildet das Anethol (ca. $\frac{9}{10}$) (198). Ausserdem scheint ein Terpen vorhanden zu sein (2). Nach neueren Untersuchungen von F. OSWALD (Inaug-Diss. Marburg 1889), enthält das Oel Safrol und den Aethyläther des Hydrochinons (87).

133. Oel von *Illicium religiosum*, SIEBOLD, aus den Blättern dargestellt, ist farblos, spec. Gew. 1·006 bei 16·5°, $(\alpha)_D = -8·6°$ (199). Dasselbe enthält ein bei 173—176° (199), 170° (200) siedendes Terpen, welches als Shikimen bezeichnet wurde (200), linksdrehend, spec. Gew. 0·855. Bildet mit Salzsäure keine feste Verbindung. Da das Oel Citronengeruch besitzt, so ist es wohl identisch mit Links-Limonen (d. Ref.) Ferner ist ein bei 229—231° siedendes Oel, $C_{10}H_{10}O_2$, Schmp. 8°, vorhanden (Shikiminol), das identisch ist mit Safrol (200) (vergl. Sassafras-Oel).

134. Aetherisches Oel von *Illicium floridanum*, Ellis, dargestellt aus den Blättern und Kapseln, besitzt einen an Bergamott- und Orangeblüthenöl erinnernden Geruch. Die Chloroformlösung des Oeles wird durch Schwefelsäure grünlich, dann purpurroth gefärbt (201).

Familie **Malvaceae.**

135. Moschuskörneröl aus den Samen von *Abelmoschus moschatus*, Moench, besitzt Moschusgeruch. Das ächte, ohne jeden Zusatz destillirte Oel, erstarrt bei + 10° und bleibt bei gewöhnlicher Zimmerwärme vollkommen fest; spec. Gew. 0·900 bei 25° (5c).

Familie **Monimiaceae.**

136. Boldoblätteröl aus den Blättern von *Boldoa fragans*, Gay, besitzt den pfefferartigen narkotischen Geruch der Blätter, spec. Gew. 0·918, siedet 175—250°, und enthält Terpen, ($C_{10}H_{16}$), und sauerstoffhaltige Bestandtheile (5c).

Familie **Myricaceae.**

137. Myrica-Oel, Gagelöl, aus den Blättern von *Myrica Gale*, L., bräunliches, bei 12° erstarrendes, balsamisch riechendes Oel, spec. Gew. 0·876 bei 17°, enthält 70% eines Stearoptens (1).

Familie **Myristicaceae.**

138. Muscatblüthenöl, Macisöl, wird erhalten durch Destillation der sogen. Macis oder Muscatblüthe, der Samenschale der Frucht des Muscatbaumes, *Myristica moschata*, Thbg. Das ächte, aus frischen Muscatblüthen (Singapore etc.), destillirte Oel hat lieblicheren Geruch, als das in Europa aus der getrockneten Blüthe destillirte (2). Das Oel ist wasserhell, anfangs dünnflüssig, später dickflüssig und gelblich, spec. Gew. 0·870—0·930 (2), 0·858 bei 10°, 0·852 bei 20° (5a). Es enthält ein bei 160° (202), 163—164° (203), siedendes, linksdrehendes Terpen, spec. Gew. 0·8529 bei 17·5° (202), [Links-Pinen (4c)], und ein sauerstoffhaltiges Oel, $C_{10}H_{14}O$, welches dem Carvol isomer, aber chemisch von demselben verschieden ist, da es keine Verbindung mit Schwefelwasserstoff eingeht (204).

139. Muscatnussöl, das ätherische Oel der Muscatnuss, der Frucht von *Myristica moschata*, Thbg. Dasselbe enthält Terpene in den Fractionen 163 bis 164 und 173—179°, ferner sauerstoffhaltige Oele in den Fractionen 212—218 (224° und spec. Gew. 0·9466 (45) Gladestone's Myristicol, $C_{10}H_{16}O$), und 260 bis 280 resp. 280—290°, welche Verbindungen noch der Klarstellung bedürfen (204). Nach Koller ist das Muscatnussöl identisch mit Muscatblüthenöl (1).

Familie **Myrtiflorae.**

140. Bayöl aus den Blättern von *Myrica acris*, D C. Spec. Gew. 0·9672 bis 0·9828 bei 15·5° (205, 5d), dünnflüssig, bräunlich; löst sich nicht vollständig in gleichen Theilen absoluten Alkohols, bildet mit einem gleichen Volum concentrirter Pottaschelösung gemischt, eine halbfeste Masse (5a). Als Bestandtheile fand Mittmann (5f): Pinen, Dipenten (wahrscheinlich), Polyterpen (wahrscheinlich Diterpen), ferner Eugenol (Hauptbestandtheil), und in geringen Mengen den Methyläther des Eugenols.

141. Cajeputöl aus den Blättern der auf den Molukken und in Ostindien heimischen Sträucher: *Melaleuca minor* Smith, *M. Leucadendron* D C., *M. Cajeputi* Roxb. (2). Das Oel besitzt grüne Farbe, welche von dem Kupfer der Versandtgefässe herrührt. Nach dem Rectificiren mit Wasser wird es farblos. Das spec. Gew. des grünen Oels ist 0·927 bei 10°, 0·922 bei 20° (5a). Ungefähr ⅔ des Oeles destilliren von 175—178°, der Rest von 178—250°. Den Hauptbestand-

theil, enthalten in der ersteren Fraction, bildet das Cajeputöl, $C_{10}H_{18}O$ (vergl. Bd. II, pag. 455), welches identisch ist mit dem Cineol des Wurmsamenöls (s. d.) (206, 4n).

142. Chekenblätteröl aus den Blättern von *Myrtus Cheken*, s. *Eugenia Cheken*, Hook et Arn. Grünlich gelb, spec. Gew. 0·8975 bei 15° (Weiss) (87). Dasselbe enthält nach Weiss (5d) 75 % Pinen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 156—157°, 15 % Cineol, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 176°, 10 höher (220—280°) siedende Oele.

143. Gewöhnliches Eucalyptusöl aus den Blättern von *Eucalyptus globulus* Lab., (südliches Frankreich und Algier). Spec. Gew. 0·915—0·925, rechtsdrehend (5c). Dasselbe besteht der Hauptmenge nach aus einem bei 175° siedenden, sauerstoffhaltigen Bestandtheil, der von Cloez entdeckt und von ihm als Eucalyptol bezeichnet wurde (208). Dieses ist aber identisch mit dem entsprechenden Bestandtheil des Cajeputöls, $C_{10}H_{18}O$, und des Wurmsamenöls, daher als Cineol zu bezeichnen (209). Das gereinigte Cineol des Eucalyptusöls zeigte den Siedep. 176—177°, spec. Gew. 0·923 bei 16° und war optisch inactiv (209). Ferner enthält das Oel Rechts-Pinen (4n). Differirende Angaben in der Literatur sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die betreffenden Autoren ein Eucalyptusöl andern Ursprungs, namentlich australisches (s. d.) oder Gemenge mit solchem, unter Händen hatten (2).

Bei der Destillation der Blüthen von *E. globulus* gehen auch Aldehyde von Fettsäuren, wie Valeraldehyd, Butyraldehyd und wahrscheinlich Capronaldehyd über, die zum Theil im Destillationswasser bleiben, z. Thl. auch in dem Oele selbst nachweisbar sind (5c).

144. Australisches Eucalyptusöl, wird in Australien durch Destillation der Blätter und Zweige verschiedener Eucalyptusarten, namentlich von *E. amygdalina*, Lab., dargestellt. Das von letzterer stammende Oel ist hellgelb, dünnflüssig, von durchdringendem, an Bitterfenchel- oder Wasserfenchelöl erinnerndem Geruch (2, 4n). Spec Gew. 0·890, siedet 170—180°, ist linksdrehend (5c), erstarrt nicht in Kältemischung (5d). Es besteht vorwiegend aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, identisch mit Links-Phellandren (4n, 4m), neben welchem Eucalyptol resp. Cineol (4n) (ca. 20 %), und vielleicht geringe Mengen von Cymol vorhanden sind (5c, 5d). Ein Cineolgehalt des australischen Eucalyptusöles kann in vielen Fällen davon herrühren, dass in Australien bei der Destillation sowohl Blätter von *E. amygdalina*, als solche von *E. globulus* verwendet wurden. Ob das Cineol dem reinen Oel von *E. amygdalina* eigenthümlich ist, ist noch nicht sicher festgestellt. Zur Erkennung des Oeles empfehlen Schimmel & Co. (5d), folgende Reaction: Man mischt 1 Ccm. des fraglichen Oeles mit 2 Ccm. Eisessig und fügt dem Gemisch 1—2 Ccm. einer concentrirten, wässrigen Lösung von salpetrigsaurem Natron hinzu. Bei gelindem Umschwenken erstarrt das ausgeschiedene Oel fast momentan zu einem Krystallbrei von Phellandrennitrit.

145. Aetherische Oele herstammend von verschiedenen anderen *Eucalyptus*-Arten. Nähere Daten finden sich insbesondere in den Berichten von Schimmel & Co. Wir beschränken uns hier auf wenige Angaben. Die Oele von *Eucalyptus Bayleyana*, *E. microcorys* stehen dem Oel von *E. globulus* am nächsten, enthalten jedoch weniger Cineol (ca. 30 %) neben Terpen. Die drei Oele von *E. dealbata*, *E. maculata*, *E. maculata var. citriodora*, sind sich sehr ähnlich, besitzen melissenartigen Geruch, enthalten ein ebenso riechendes Keton, $C_{10}H_{16}O$, und wahrscheinlich eine alkoholische Verbindung, $C_{10}H_{18}O$, deren Geruch an Geranium erinnert. Das Oel von *E. Haemastoma* riecht nach Cuminöl und enthält Terpen und Cymol, neben einer pfefferminzartig riechenden Verbindung (5c).

Das Oel von *E. Backhousia citriodora* enthält eine aldehyd- oder ketonartige Verbindung von intensivem Citronengeruch, Siedep. 222—227°, zersetzt sich leicht beim Sieden. Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{10}H_{16}O$. Die Verbindung wurde vorläufig als »Citral« bezeichnet (5 d). Vergl. auch Citronenöl, Citronellfrüchteöl, Lemongrassöl.

Von besonderer Bedeutung scheint das neuerdings in Australien aus den Blüthen von *E. odorata* destillirte Oel zu werden; spec. Gew. 0·903—0·907 bei 16°. Es giebt mit Bromwasserstoff starke Cineolreaction, Phellandren war nicht nachweisbar. Beim Rectificiren des Oeles bleibt ein Rückstand, welcher Cuminöl enthält (5 e, 5 f).

Das Oel von *E. dumosa* enthielt ebenfalls reichliche Mengen von Cineol (5 f).

146. Aetherische Oele verschiedener *Melaleuca*-Arten:

	Spec. Gew.	Siedep.	Citat.
M. leucadendron	0.916	174°	(207)
M. ericifolia	0·896	176°	(207)
M. linarifolia	0·898	173°	(207)
M. flaviflora	—	176°	(1)

147. Myrthenöl aus den Blüthen von *Myrtus communis*, L., gelblich; spec. Gew. 0·910 bei 16°, rechtsdrehend, beginnt bei 160° zu sieden. Bis 240° gehen ca. 80% über. Als Bestandtheile sind von JAHNS (210) nachgewiesen: 1. Ein bei 158—160° siedendes Terpen, $\alpha_D = +36{\cdot}8$, welches als Rechts-Pinen betrachtet werden darf, 2. Cineol, $C_{10}H_{18}O$ (Siedep. 176°), 3. eine Campherart, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 195—200°. Die Zusammensetzung ist somit ähnlich derjenigen des Chekenblätteröls. Die früher als Myrtol bezeichnete Substanz (in der Fraction 160—170°) ist somit ein Gemenge von Rechtspinen und Cineol. Der bei 180° siedende Antheil besteht aus Dipenten (5 e).

148. Nelkenöl, das ätherische Oel der Nelken, der getrockneten Blüthenknospen des Nelkenbaumes *Caryophyllus aromaticus*, L., s. *Eugenia cariophyllata*, THBG., farblos, spec. Gew. 1·060—1·067 (5 a, 5 f).

Den Hauptbestandtheil des Nelkenöls bildet das Eugenol (Nelkensäure, Eugensäure), $C_{10}H_{12}O_2$, Siedep. 247·5°, spec. Gew. 1·063 bei 18·5° (2). Neben dem Eugenol ist ein bei ca. 250—255° siedendes Terpen (wahrscheinlich Sesquiterpen) vorhanden (211, 212, 213), spec. Gew. 0·905 bei 15° (213); 0·9016 bei 14° (212). Der Werth des Nelkenöls richtet sich nach seinem Gehalt an Eugenol. Zur Bestimmung bindet man dasselbe durch Natronlauge, schüttelt die Terpene durch Aether aus, zersetzt hierauf mit Schwefelsäure, zieht das Eugenol mit Aether aus und wägt den Verdunstungsrückstand. Gutes Nelkenöl enthält nicht unter 80%, häufig 90% und mehr Eugenol (2).

Nelkenöl aus Stielen, spec. Gew. 1·060—1·065 (5 a, 5 f), ist von geringerem Werth, und durch den Geruch zu unterscheiden von Nelkenöl aus Nelken, zu dessen Verfälschung es häufig dient.

149. Nelkenpfefferöl, Pimentöl, aus den Früchten von *Myrthus pimenta*, L., s. *Eugenia Pimenta*, D C., *Myrtus acris*, Sw., *M. pimentoides*, NEES, besonders im nicht ganz reifen Zustande. In Wasser sondert es sich in einen oben schwimmenden und einen untersinkenden Theil. Das Oel gleicht dem Nelkenöl, zeigt aber einen angenehmeren Geruch (2). Es enthält auch dieselben Bestandtheile wie dieses: Eugenol (50—70%) und ein Terpen (wahrscheinlich Sesquiterpen) (Siedep. 255°, spec. Gew. 0·98 bei 8°) (214).

Familie **Oleaceae.**

150. Syringaöl aus den frischen Blüthen von *Syringa vulgaris*, L., wurde mit Aether im Verdrängungsapparat gewonnen; bernsteingelb, riecht den Blüthen ähnlich, scheidet ein Stearopten ab (1).

Familie **Onograriaceae.**

151. *Philadelphus*-Oel aus den Blüthen von *Philadelphus coronarius*, L., durch Extraction mit Aether gewonnen, goldgelb, betäubend, im verdünnten Zustand lieblich riechend (1).

Familie **Papilionaceae.**

152. Tolubalsamöl wird gewonnen durch Destillation des Tolubalsams mit Wasserdampf. Tolubalsam vergl. Bd. V, pag. 131. Es besitzt höchst angenehmen, hyacinthenartigen Geruch, spec. Gew. 0·945, enthält ein Terpen, $C_{10}H_{16}$ (sogen. Tolen), sowie Ester der Zimmtsäure und Benzoesäure. Auch Zimmtalkohol scheint zugegen zu sein (5c).

Familie **Piperaceae.**

153. Anemiopsisöl aus den Wurzeln von *Anemiopsis californica*, gelb, schwerer als Wasser, zeigt den Geruch der Pflanze und scharfen Geschmack. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelrothe, mit Alkohol und Chloroform mischbare Farbe; auf frisch bereitete Salpetersäure geschichtet, färbt es sich blau, ebenso mit Salzsäure behandelt, nacheinander dunkelblau, violett, purpurn, braun (218).

154. Betelblätteröl, aus den Blättern von *Piper Betel*, L., bildet eine schwach braungelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·024 bei 15°. Es besteht etwa zu $\frac{2}{3}$—$\frac{3}{4}$ aus einem Phenol, welches bei gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung, bei 12 Millim. Druck bei 131—132° siedet. Das als Betelphenol bezeichnete Phenol bildet ein Isomeres des Eugenols, dessen Constitution durch die Formel, $C_6H_3(C_3H_5)_{(1)}(OH)_{(3)}(OCH_3)_{(4)}$ ausgedrückt wird. Der zweite Hauptbestandtheil ist ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Siedepunkt 250—275°, besitzt angenehmen theeartigen Geruch. Bildet ein Dihydrochlorat vom Schmp. 117—118°. Dasselbe Sesquiterpen kommt im Cubebenöl, Sadebaumöl, Patchuliöl, Camphoröl vor und scheint sehr verbreitet zu sein (219 5c, 5f).

Unter Umständen kommt im Betelblätteröl noch eine andere phenolartige Verbindung vor, welche von Eykmann als Chavicol bezeichnet wurde (139). Dasselbe bildet ein Oel von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O$, Siedep. bei ca. 237°, erstarrt nicht bei —25°; spec. Gew. 1·041 bei 13°. Dasselbe bildet einen Aethyl- und Methyläther. Durch Oxydation des letzteren wurde Anissäure erhalten, wesshalb dem Chavicol die Constitution eines Para-allylphenols zugeschrieben wurde (139). Die wässrige Lösung des Chavicols wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

155. Cubebenöl aus den Cubeben, den Früchten von *Piper Cubeba*, L. fil. Die Ausbeute und Beschaffenheit des Oeles wechselt mit dem Alter der Cubeben. Das Oel ist nach dem Rectificiren farblos und dickflüssig, spec. Gew. 0·918 bei 10°, 0·912 bei 20° (5a). Destillirt 250—260° (2). Das Oel der frischen Cubeben soll nur ein Gemenge von Terpenen sein. Nach Oglialore (220) enthält das Oel: 1. ein Terpen, $C_{10}H_{16}$, Siedep. 158—163°, linksdrehend, also wahrscheinlich Links-Pinen (d. Ref.); 2. ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, Siedep. 264—265°, spec. Gew. 0·9289 bei 0°; liefert ein in Nadeln krystallisirendes Hydrochlorat, $C_{15}H_{24}$, 2HCl, das bei 118° schmilzt; 3. einen bei 262—263° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich nicht mit Salzsäure verbindet. Das Sesquiterpen des Cubebenöls ist identisch mit dem im Betelblätteröl (s. d.) und in manchen andern Oelen vorkommenden (4c).

Das Oel aus älteren Cubeben enthält ausserdem eine campherartige Verbindung, Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$ (vergl. Bd. II, pag. 459). Derselbe scheidet sich beim Abkühlen des Oeles auf — 12 bis — 20° aus; glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems, Schmp. 65°; zerfällt beim Erhitzen für sich oder bei längerem Stehen über Schwefelsäure in Wasser und Sesquiterpen (Cubeben) (221).

156. Maticoöl aus den Maticoblättern, von *Arthanthe elongata*, MIQUEL., s. *Piper angustifolium*, R. et P.; ein wenig rechtsdrehendes, grossentheils bei 200° siedendes Oel (179.) Aus dem Destillationsrückstand krystallisirt der Maticocampher, $C_{12}H_{20}O$, Schmelzpunkt 94° (vergl. Bd. II, pag. 458).

157. Pfefferöl, durch Destillation von schwarzem oder weissem Pfeffer, den Früchten von *Piper nigrum*, L., erhalten; wasserhell, dünnflüssig, spec. Gew. 0·993 (2), riecht stark nach Pfeffer; destillirt 167—170°; absorbirt Salzsäure und bildet damit eine nicht erstarrende Flüssigkeit. Enthält ein schwach linksdrehendes Terpen und höher siedende Isomere (222).

Das Pfefferöl des Handels ist gegenwärtig ein Nebenprodukt der Darstellung des als Riechstoff hochgeschätzten Piperonals (im Handel als Heliotropin bezeichnet), Methylenprotocatechualdehyd (Bd. I, pag. 208) (2).

158. Aetherisches Oel des langen Pfeffers, den weiblichen Kolben von *Chavica officinarum*, MIQUEL., und *Ch. Roxburghii*, MIQ., wasserhell, leichter als Wasser, von unangenehmem Geruch, scharfem Geschmack (223).

Familie **Pruneae.**

159. Bittermandelöl (natürliches) wird dargestellt aus den Samen der bittern Mandeln *(Amygdalus communis* var. *amara*, DC.), und der Pfirsiche *(Amygdalus persica*, L.). Zum Grossbetrieb dienen an Stelle der theuern Mandeln jetzt vorwiegend Pfirsichkerne, die von ihrer harten Schale befreit, in grossen Mengen von der Levante in den Handel gebracht werden.

Die Gewinnung des Bittermandelöls ist mit der Darstellung des fetten Mandelöls verbunden. Die durch Auslesen von allen faulen, schimmligen befreiten Kerne, werden durch Lagern in einem Raum getrocknet, dessen Temperatur 25 bis 30° nicht übersteigen darf. Sie werden dann durch Quetschen oder Stampfen zerkleinert und in der hydraulischen Presse in der Kälte ausgepresst, bis kein fettes Oel mehr abfliesst. Der Presskuchen wird gepulvert, mit lauwarmem Wasser, dessen Temperatur 45°—50° nicht übersteigen darf, etwa des Abends angesetzt und am andern Morgen das gebildete Bittermandelöl abdestillirt (2).

Das Bittermandelöl entsteht in dem lauwarmen Brei durch die Einwirkung eines in den bittern Mandeln resp. Pfirsichkernen enthaltenen Enzymes: Emulsin auf das darin ebenfalls vorkommende Glucosid: Amygdalin. Die Produkte der Umwandlung des Amygdalins sind Benzaldehyd, Blausäure, Glucose. Näheres über diese Enzymwirkung vergl. Artikel Glucoside (Bd. IV, pag. 440) und Art. Fermente (Bd. IV, pag. 110). Die Destillation wird im Dampfstrom bewirkt, wobei jedoch der leicht in den Arbeitsraum übergehenden Blausäuredämpfe wegen für vorzügliche Kühlung Sorge getragen werden muss. In den Vorlagen sammelt sich das Bittermandelöl und eine wässrige Flüssigkeit. Letztere ist durch ihren Blausäuregehalt in hohem Grade giftig. Auch das Bittermandelöl ist ein gefährliches Gift, da ihm ein Theil der Blausäure so hartnäckig anhaftet, dass sie durch Waschen mit Wasser nicht abgeschieden werden kann (2).

Das spec. Gew. des Bittermandelöls beträgt durchschnittlich 1·060 (5a).

Blausäurefreies Bittermandelöl resp. Benzaldehyd lässt sich aus dem rohen Oel gewinnen durch Behandlung mit Eisenchlorür und Kalkwasser und Rectification im Dampfstrom (2).

Weiteres vergl. bei Benzaldehyd und Nitrobenzol.

Das Nitrobenzol (Mirbanöl), welches in Folge der Verwandschaft seines Geruches häufig zur Verfälschung des Bittermandelöls dient, kann leicht durch Ueberführung in Anilin resp. Anstellung der bekannten Farbenreactionen des Anilins

entdeckt werden. Zur Verfälschung dient auch der künstlich im Grossen aus Toluol resp. Benzylchlorid dargestellte Benzaldehyd. Das technisch dargestellte Oel kann jedoch das ächte Bittermandelöl für die Zwecke der feineren Parfümerie nicht ersetzen, da sein Geruch durch die Gegenwart kleiner Mengen chlorhaltiger Nebenprodukte beeinträchtigt wird. Eine solche Beimengung lässt sich durch ihren Chlorgehalt entdecken. Man bringt einen Tropfen des Oels auf ein reines Baumwollbäuschchen und entzündet es. Ueber die Flamme stülpt man ein mit Wasser angefeuchtetes Becherglas. Die bei der Verbrennung gebildete, an den Wandungen des Becherglases verdichtete Salzsäure lässt sich dann durch die Silberreaction nachweisen (2).

160. Kirschlorbeeröl aus den Blättern von *Prunus laurocerasus*, L. Diese enthalten ein dem Amygdalin ähnliches Glucosid: Laurocerasin (vergl. Art. Glucoside, Bd. IV, pag. 442), welches durch Fermentwirkung in Benzaldehyd, Blausäure, Zucker zerfällt. Die Gewinnungsweise ist daher eine ähnliche wie die des Bittermandelöls, zu dessen Ersatz das Kirschlorbeeröl verwendet wird. Es ist jedoch durch den Geruch vom Bittermandelöl zu unterscheiden (2).

Familie **Resedaceae.**

161. Resedaöl aus den Blüthen von *Reseda odorata*, L., kann nur durch Extrahiren mit Aether oder durch Absorption gewonnen werden. Im ersteren Falle ist es von beigemengtem Wachs dicklich, von angenehmem Geruch, gelblich, leichter als Wasser (1).

Familie **Roseae.**

162. Rosenöl wird gewonnen aus den Blüthen der Rosen, vorwiegend der *Rosa damascena*, MÜLLER, und wahrscheinlich auch *R. sempervirens*, L., und *R. moschata*, MÜLLER. Den Ort der Gewinnung bilden namentlich die Südabhänge des Balkans, Türkei; ausserdem wird in Persien viel Rosenöl producirt. Den Mittelpunkt der türkischen Rosenölindustrie bildet der Ort Kasanlyck im Tundschathale (2).

Die vor Sonnenaufgang gepflückten Rosen müssen möglichst frisch destillirt werden. Am reichsten an Oel sind die Rosen unmittelbar nach der Entfaltung der Knospen. Die Destillation geschieht mit Wasser in einfachen Apparaten (»Lambic«) aus verzinntem Kupfer, die sich nach oben verjüngen, der Helm verbindet sie mit der zinnernen Kühlschlange. Die Erhitzung geschieht in Ziegelöfen über freiem Feuer (Holz). Ungefähr $\frac{1}{6}$ wird abdestillirt, der Rest der Flüssigkeit zum Ansetzen neuer Rosen benützt. Das sich sammelnde Rosenöl, welches am Gewinnungsort als Güljag (Gül-Rose, Jag-Oel) bezeichnet wird, wird mit Hilfe von kleinen Blechtrichtern mit feiner Oeffnung geschieden. Das abgeschiedene sehr angenehm riechende Wasser ist zur Bereitung von Speisen und als Augenwasser beliebt (215).

Das Rosenöl ist farblos — gelblich, spec. Gew. 0·87—0·89 bei 16—18° (1), 0·87 bei 22·5° (215), siedet bei 229°, ist löslich in absol. Alkohol und in Essigsäure (215), jedoch schwer in Weingeist löslich. 1 Thl. bedarf 140—160 Thle. Weingeist vom spec. Gew. 0·815 zu seiner Auflösung (2).

Es ist schwach rechtsdrehend (1), zuweilen schwach linksdrehend (87). Es erstarrt mehr oder minder leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch die Ausscheidung eines Stearoptens. Das Rosenöl bildet ein Gemenge eines Eläoptens und eines Stearoptens, von denen das erstere den Träger des lieblichen Geruchs bildet. Etwas näher untersucht ist nur das Stearopten (sogen. Rosencampher). Durch mehrmaliges Lösen in Chloroform, Fällen durch Alkohol, schliesslich mehrstündiges Er-

wärmen auf 100° wurde das Stearopten geruchlos erhalten. Es hat die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffes, C_nH_{2n} (216, 217). Durch vorsichtiges Schmelzen in der Sonne und langsames Abkühlen erstarrte es in hexaëdrischen, stark lichtbrechenden, abgestumpften, zuweilen gebogenen Krystallen (217). Es schmilzt bei 32·5°, entwickelt bei 150° Dämpfe, beginnt bei 272° zu sieden, kocht vollständig bei 275°, wird dabei bräunlich, bei 300° schwarz (217, 216). Der Schmelzpunkt des nach der Methode von SCHIMMEL & Co. (vergl. unten) gereinigten Stearoptens betrug bei türkischem Rosenöl 33·5—35°, bei deutschem Rosenöl 35—36·5° (5e). Chromsäure entwickelt schwachen Acroleïngeruch; rauchende Salpetersäure wirkt erst bei mehrtägigem Erhitzen auf das Stearopten unter Bildung von Buttersäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure. Kalium, schmelzendes Kalihydrat, wirken nicht auf das geschmolzene Stearopten (217). Auch durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Stearopten des Rosenöles nicht verändert.

Hierauf beruht die von SCHIMMEL & Co. (5e) mitgetheilte Methode der Bestimmung der Menge des ächten Rosenölstearoptens neben einem etwaigen Gehalt an Wallrath resp. verseifbaren Fetten etc., wenn solche zur Verfälschung des Rosenöles Anwendung gefunden haben sollten. Dieser Nachweis zerfällt in 2 Operationen: 1. die Isolirung und Bestimmung des Stearoptens: 50 Grm. Oel werden mit 500 Grm. Weingeist von 75 % auf 70—80° erwärmt, beim Abkühlen auf 0° scheidet sich das Stearopten nahezu quantitativ aus; es wird von der Flüssigkeit getrennt, von neuem mit 200 Grm. Spiritus von 75 % in gleicher Weise behandelt, und die Operation solange wiederholt, bis das Stearopten vollständig geruchlos ist (zweimalige Behandlung genügt gewöhnlich). Das türkische Rosenöl enthält einen Stearoptengehalt von 12 bis 14 %. 2. Bestimmung eines etwaigen Wallrathgehalts des Stearoptens: 3—5 Grm. Stearopten werden mit 20—25 Grm. alkoholischer Kalilauge (5 %) am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich der grösste Theil des Stearoptens als feste krystallinische Masse ab. Das Stearopten wird mehrmals in heissem Wasser umgeschmolzen bis das Waschwasser neutral ist, das gesammte Wasser aber zur Gewinnung der letzten Stearoptenreste zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Durch Verdunsten, Trocknen bei 90° erfährt man die Menge des Stearoptens. Die alkalische, wässrige Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, darf an Aether keine Fettsäure abgeben. Bei reinem Rosenöl muss also die ganze Menge des Stearoptens mit sehr geringem Verlust wieder gewonnen werden.

Um die vielen Unannehmlichkeiten, die durch Ausscheiden des Stearoptens in verdünntem Alkohol bei der Liqueur- und Parfümfabrikation entstehen, zu vermeiden, stellt die Firma SCHIMMEL & Co. in Leipzig ein von Stearopten befreites Rosenöl dar. Dasselbe hat ein spec. Gew. von 0·879 bei 15°; 0·875 bei 20° und löst sich leicht auch in sehr verdünntem Alkohol (87).

Von den Verfälschungen des Rosenöls ist diejenige mit Geraniumöl am häufigsten. Man nimmt an, dass türkisches Geraniumöl dazu verwendet werde, doch ist Sicheres nicht bekannt. Die Entdeckung von Verfälschungen ist auf chemischen Wege nicht möglich, sondern erfordert einen geübten Kenner. Sicherheit gewährt nur der Bezug aus ganz zuverlässigen Quellen (87).

Deutsches Rosenöl. Die Firma SCHIMMEL & Co. in Leipzig ist seit 1884 bemüht, namentlich veranlasst durch die starken Verfälschungen, welche das türkische Rosenöl erfuhr, ein deutsches Rosenöl zu produciren. Es dienen dazu insbesondere Centifolien, welche in der Umgegend von Leipzig und einigen Nachbarorten im Thüringschen angebaut werden. Ein längerer Transport, resp. Lagerung des Rohmaterials ist nicht möglich, weil dabei unter Erhitzung die Feinheit des Aromas verloren geht.

Das deutsche Rosenöl ist ausgezeichnet durch ein ausserordentlich feines Aroma, welches das des türkischen an Lieblichkeit übertrifft. Dagegen besitzt

es einen höheren Gehalt an Stearopten, der bei verschiedenen Bestimmungen 32·5—34 § (5 a—f) betrug.

Familie **Rutaceae***).

163. Angosturaöl aus der Rinde von *Galipea officinalis*, HANC., weingelb oder farblos (224), von orangeähnlichem Aroma. Spec. Gew. 0·934, rechtsdrehend. Siedep. 267° (224). Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O$ (vergl. Bd. II, pag. 456.)

164. Jaborandi-Oel aus *Jaborandi*, syn. *Ottonia anisum*, SPRENGEL, s. *Serronia Jaborandi* GUILL. a) Oel der Wurzeln: gelblich, von pfefferartigem Geruch, scharfem beissendem, fast zungenlähmendem Geschmack, spec. Gew. 1·0356 bei 14° (225, 5 c)

---

*) Literatur (Schluss). 224) OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Bot. Jahresber. 1877, pag. 645. 225) PECKOLT, Jahresber. d. Pharmacogn. 10 (1875), pag. 165. 226) HARDY, Bull. de la soc. chim., T. 24 (1875), Nr. 11, pag. 497, Jahresb. d. Pharmacogn. 10 (1875), pag. 175. 227) WILLIAMS, Ann. 107 (1858), pag. 374. 228) HALLWACHS, Ann. 113 (1860), pag. 107. 229) GORUP-BESANEZ u. GRIMM, Ann. 157 (1871), pag. 275. 230) PICCARD, Ber. 6 (1873), pag. 890; 7, pag. 1485. 231) CHAPOTEAU, Bull. de la soc. chim. 37 (1882), pag. 303. 232) STENHOUSE, Ann. 89 (1854), pag. 251; 104 (1857), pag. 236. 233) LANDERER, Arch. d. Pharmacogn. [2] 95 (1858), pag. 259. 234) ETTLING, Ann. 29 (1839), pag. 309. 235) LÖWIG u. WEIDMANN, POGG. Ann. 46 (1839), pag. 57. 236) NIETZKI, Arch. d. Pharmacogn. [3] 4 (1874), pag. 429. 237) MULDER, POGG. Ann. 43 (1838), pag. 163. 238) A. W. HOFMANN, Ber. 7 (1874), pag. 518. 239) R. MÜLLER, Ber. 14 (1881), pag. 2476. 240) NAUDIN, Compt. rend. 93 (1881), pag. 1146. 241) Derselbe, Compt. rend. 96 (1883), pag. 1152. 242) BEILSTEIN u. WIEGANDT, Ber. 15 (1882), pag. 1741. 243) HLASIWETZ, Ann. 71 (1849), pag. 23. 244) SCHNEDERMANN u. WINKLER, Ann. 51 (1844) pag. 336. 245) TRAPP, Journ. pr. Ch. 74 (1858), pag. 428. 246) v. ANKUM, Journ. pr. Ch. 105 (1868), pag. 151. 247) GROSSER, Ber. 14. (1881), pag. 2485. 248) KAWALIER, Journ. pr. Ch. 58 (1853), pag. 226. 249) LANDSBERG, Arch. d. Pharmacogn. 228 (1890), pag. 85. 250) NIETZKI, Jahresber. d. Chem. 1874, pag. 919. 251) A. BEYER, Jahresber. d. Pharmacogn. 18/19 (1883/4), pag. 695, vgl. a. Ber. 16 (1883), pag. 1387. 252) FLÜCKIGER, Ber. 9 (1876), pag. 472. 253) CAHOURS, Ann. chim. phys. [3] 2 (1841), pag. 302. 254) FRANCHIMONT u. ZINCKE, Ann. 163 (1872), pag. 193. 255) GUTZEIT, Ann. 177 (1875), pag. 344; Bot. Jahresber. 1879, pag. 371. 256) ZINCKE, Ann. 152 (1869), pag. 1. 257) MOESLINGER, Ann. 185 (1877), pag. 26. 258) FLÜCKIGER, Bot. Jahresber. 1884, pag. 155. 259) VAN ROMBURGH, Jahresber. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 359. 260) ZELLER, Studien über ätherische Oele, Stuttgart 1855. 3. Heft, pag. 54. 261) HIRZEL, Ann. 72 (1849), pag. 313. 262) EBERHARD, Jahresbr. d. Pharmacogn. 22 (1887), pag. 176. 263) RENESSE, Ann. 166 (1873), pag. 80. 264) v. GERICHTEN, Ber. 9 (1876), pag. 258, 1477. 265) HOMOLLE u. JORET, Journ. d. Pharm. et d. Chim. 28, pag. 212. 266) BLANCHET u. SELL, Ann. 6 (1833), pag. 301. 267) LINDENBORN, Dissertation, Würzburg (1867). 268) STENHOUSE, Ann. 93 (1855), pag. 269; 98 (1856), pag. 307. 269) HAINES, J. pr. Ch. 68 (1856), pag. 430. 270) HUGO MÜLLER, Ber. 2 (1869), pag. 130. 271) FITTICA, Ber. 6 (1873), pag. 938. 272) LALLEMAND, Ann. 102 (1857). pag. 119. 273) PESCI, Jahresber. d. Pharmacogn. 18/19 (1883/84) pag. 702; Bot. Jahresber. 1883, pag. 124; Ber. Ref. 19 (1886), pag. 874. 274) BRUYLANTS, Ber. 11 (1878), pag. 452. 275) DUMAS u. PELIGOT, Ann. chim. phys. 57 (1834), pag. 334. 276) E. WEBER, Ann. 238 (1887), pag. 89. 277) BOLLEY, SUIDA, DAUBE, J. pr. Chim. 103 (1868), pag. 474. 278) C. LORING, JACKSON u. MENKE, Jahresber. d Pharmacogn. 18/19 (1883/84), pag. 697; Bot. Jahresber. 1883, pag. 126. 279) TRESH, bot. Jahresber. 1881, pag. 135; Jahresber. d. Pharmacogn. 16/17, 1881/82, pag. 611. 280) PAPOUSEK, Ann. 84 (1852), pag. 352. 281) YOSHIDA, Chem. soc. 1885, pag. 779. 282) KINGZETT, Chem. Ztg. Repertorium No. 31 (Cöthen 1888), pag. 248. 283) WOY, Archiv d. Pharmacogn., Bd. 228 (1890), pag. 22. 284) VOIRY u. BOUCHARDAT, Compt. rend. T. 106 (1888), pag. 551. 285) GRÜNLING, Ann. 208 (1881), pag. 75 Anmerk. 286) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 21 (1888), pag. 913. 287) GINSBERG, Ber. 21 (1888) pag. 1192. 288) PESCI, Gazz. chim. 16, pag. 225. 289) BUNGE, Zeitschr. f. Ch. 1869, pag. 579

165. b) Oel der Blätter derselben Pflanze: enthält ein bei 178° siedendes Terpen, $C_{10}H_{16}$, (sogen. Pilocarpen), spec. Gew. 0·852 bei 18°, schwach rechtsdrehend; $\alpha_D = +1·21$; bildet ein Chlorhydrat $C_{10}H_{16}·2HCl$ vom Schmp. 49·5°. Ausserdem wurde eine bei 250—251° siedende Fraction, und eine noch höher siedende hellgrünliche Flüssigkeit beobachtet, die allmählich erstarrt (226).

166. Oel der Blätter von *Pilocarpus pennatifolius*, LEMAIRE, von starkem Geruch, mildem, fruchtartigem Geschmack. Spec. Gew. 0·875, siedet 180—290°. Die über 260° übergehenden Antheile erstarren zu einer paraffinartigen Masse, welche bei 27—28° schmilzt (5c).

167. Rautenöl aus den Blüthen und dem Kraut von *Ruta graveolens*, L. Im rohen Zustand gelblich, von bitterem Geschmack. Spec. Gew. 0·837 (2), 0·859 bei 15° (5f), linksdrehend (1). Beim Fractioniren geht zuerst wenig Terpen über; der Rest des Oeles lässt beim Abkühlen auf —2° glänzende Blättchen ausscheiden. Diese bestehen fast ganz aus Methylnonylketon, $C_{11}H_{22}O$, resp. $CH_3·CO·C_9H_{19}$ (227, 228, 229) neben etwas Keton, $C_{12}H_{24}O$ (227). Ueber Methylnonylketon (Siedep. 224—225°) vergl. Bd. V. pag. 522.

Familie Salicaceae.

168. Pappelknospenöl aus den Blattknospen von *Populus nigra*, L., hellgelbes Oel, dessen Geruch an Chamillen erinnert. Spec. Gew. 0·900 bei 15° (5a, 230), Siedep. 255 bis 265 (5a), 260—261° (230). Das Oel ist rechtsdrehend und besitzt die Zusammensetzung eines Diterpens, $C_{20}H_{32}$ (230).

Familie Santalaceen.

169. Sandelholzöl, ostindisches, aus dem Holz oder den Wurzeln von *Santalum album*, L., hellgelb, dicklich, spec. Gew. 0·970—0·975° bei 15° (5f); Siedep. 210 bis 260° (2). Es scheint fast ausschliesslich aus den hochsiedenden Terpenen, $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$, zu bestehen (2). Nach CHAPOTEAUT (231) soll das Sandelöl auch sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten:

a) Santalol, $C_{15}H_{26}O$ (Sesquiterpenhydrat), flüssig, Siedep. 310°, mit Phosphorsäureanhydrid in Wasser und Sesquiterpen (Siedep. 260°) zerfallend. Bildet ein Acetat.

b) Santalal, $C_{15}H_{24}O$, flüssig, Siedep. 300°. Soll durch Phosphorsäureanhydrid in Wasser und $C_{15}H_{22}$ (Siedep. 245°) zerlegt werden (231).

170. Sandelholzöl, westindisches, aus dem sogenannten Venezuela Sandel-Holz, Stammpflanze unbekannt; besitzt einen Grad von Dickflüssigkeit, welcher dem des Ricinusöls ähnlich ist, geringer an Qualität, als das ostindische Oel, Spec. Gew. ungefähr gleich dem des letzteren (2, 87).

Familie Simarubeaceae.

171. Japanesisches Pfefferöl aus den Früchten von *Xanthoxylum piperitum* DC. Enthält ein als Xanthoxylen bezeichnetes, nach dem Rectificiren über Natrium bei 162° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, welches mit Chlorwasserstoff ein flüssiges Chlorhydrat bildet. Ausserdem ist eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ vorhanden, die beim Abkühlen des Oeles als Stearopten erhalten und zur Reinigung aus Aether oder Weingeist umkrystallisirt wird. Farblose, seideglänzende, klinorhombische Tafeln von gewürzhaftem Geruch, neutraler Reaction; Schmp. 80°; erstarrt wieder bei 78°; unzersetzt destillirbar (232). Isomer mit Cantharidin.

Familie Smilaceae.

172. Meerzwiebelöl, aus den Zwiebeln der *Scilla maritima*. L., grünlich gelb, dünnflüssig, von unangenehm scharfem, senfölartigem Geruch (233.)

Familie **Spiraeae.**

173. Spiraea-Oel,

a) Oel aus dem Kraut und den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, L., enthält salicylige Säure = Salicylaldehyd neben einem indifferenten, saurerstoffhaltigen Bestandtheil, und ein in Schuppen krystallisirendes Stearopten (234, 235).

b) Oel aus der Wurzel derselben Pflanze, schwerer als Wasser, besteht aus Salicylsäure-Methylester (236).

Familie **Ternströmiaceae.**

174. Theeöl, aus den Blättern der *Thea*-Arten; citronengelb, riecht betäubend nach Thee, erstarrt leicht durch Ausscheidung eines citronengelben Stearoptens, verharzt an der Luft (237).

Familie **Tropaeolaceae.**

176. Kapuzinerkressenöl, aus den Samen und Blättern von *Tropäolum majus.*, L., destillirt von 160—300° unter Zurücklassung eines braunen Rückstandes (2). Es besteht vorwiegend aus dem Nitril der Alpha-Toluylsäure, C_8H_7N, Siedepunkt 231° (corr.) (238). Die zuerst übergehenden widerwärtig riechenden Antheile enthalten Spuren von Schwefel (238).

Familie **Tubiflorae.**

177. Rosenholzöl aus dem Holz der Wurzel von *Convulvulus scoparius*, L., goldgelb, riecht angenehm rosenartig, erstarrt wie Rosenöl schon bei etwa 12° in nadelförmigen Krystallen (5a). Das Oel soll zu $\frac{4}{5}$ aus einem bei 249° siedenden Terpen bestehen, (45). Unter dem Namen des aus dem Handel fast verschwundenen ächten Rosenholzöls treten jetzt Compositionen verschiedener ätherischer Oel auf (5a).

Familie **Turneraceae.**

178. Damianablätteröl. Als Stammpflanzen werden *Turnera diffusa*, WARD, und *Turnea aphrodisiaca*, WARD, genannt. Grünliches, dickflüssiges Oel von chamillenartigem Geruch. Spec. Gew. 0·970, siedet von 250—310°. Die hochsiedenden Antheile enthalten ein blaues Oel (5c).

Familie **Umbelliferae.**

179. Angelicaöl aus den Früchten von *Angelica archangelica*, L.

Im frischen Zustand bernsteingelb, spec. Gew. 0·8549 bei 15°, älteres Oel braun, dickflüssig; spec. Gew. 0·9086, rechtsdrehend; destillirt vorwiegend zwischen 176—280°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein (239). Das Oel färbt sich am Licht braun und absorbirt begierig Sauerstoff. Ueber 330° destillirt ein blaues Oel (240). Enthält ein citronenartig riechendes Terpen vom Siedep. 172·5° (239). Nach NAUDIN (240) ist das durch Rectificiren über Natrium gereinigte Terpen rechtsdrehend, $\alpha^D = +25·16°$, spec. Gew. = 0·833 bei 0°, nach Hopfen riechend. Siedep. 175° (also wahrscheinlich Rechts-Limonen, d. Ref.) Das Oel enthält ferner Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$ (vergl. Bd. IV, pag. 154), Siedep. 170 bis 176°, und Oxymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$, Schmp. 21·5°; freie Angelicasäure ist nicht vorhanden.

Das Oel der Wurzel derselben Pflanze ist farblos, wird am Licht bald gelblich und verharzt unter Sauerstoffabsorption (241); spec. Gewicht 0.860 bei 10°, 0·853 bei 20° (5a), 0·875 bei 0° (241). Es siedet zur Hälfte zwischen 163—167°, zu ein Viertel von 167—330° (241). Es besteht vorwiegend aus einem bei 166° siedenden, als β-Terebangelen bezeichneten, rechtsdrehenden Terpen vom spec. Gew. 0·870 bei 0°, welches ein flüssiges Chlorhydrat bildet.

Nach BEILSTEIN und WIEGANDT siedet das Terpen bei 158°, zeigt ein spec. Gew. von 0·8609 bei 16·5° und bildet mit Chlorwasserstoff kein festes Monochlorhydrat (242). Ausserdem beobachteten sie ein bei 170—175° sied. Terpen vom spec. Gew. 0·8504 bei 16·5°, welches ein bei 127° schmelzendes Monochlorhydrat bildete. Wahrscheinlich sind auch etwas Cymol und Oxydationsprodukte der Terpene vorhanden (242).

180. Japanisches Angelicaöl aus den Wurzeln von *Angelica refracta*, FR. SCHMIDT, s. *A. anomala*, LALL.; spec. Gew. 0·910 bei 20°; scheidet bei + 10° Krystalle aus und erstarrt bei 0° breiartig. Das sich ausscheidende Stearopten hat die Eigenschaften einer Fettsäure, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 62—63° liegt. Das Oel siedet 170—310°. Die zuletzt übergehenden Antheile sind von blaugrüner Farbe (5c).

181. Anisöl aus den Früchten und der Spreu von *Pimpinella anisum*, L.; farblos oder hellgelb, bei Sommerwärme flüssig; gutes Oel erstarrt schon bei 14—16° (2); spec. Gew. 0·985 bei 15°, 0·98 bei 20° (5a). Gutes Anisöl enthält 5—10% Terpen, und 90—95% eines Stearoptens, welches aus Anethol, $C_{10}H_{12}O$, besteht. Durch häufiges Schmelzen und durch Berührung mit der Luft scheint das Anethol seine Krystallisationsfähigkeit einzubüssen. Die Existenz eines »flüssigen Anethols« ist jedoch zweifelhaft, denn die Untersuchung eines solchen ergab die Anwesenheit von Anisaldehyd und Anissäure. Eine Verunreinigung mit diesen Körpern drückt also höchst wahrscheinlich den Erstarrungspunkt des Anethols herab (87).

182. Oel von *Pimpinella saxifraga*, L., goldgelb, dünnflüssig, später dunkelbraun, leichter als Wasser (1), besitzt den Geschmack und Geruch der Wurzel (5a). Spec. Gew. 0·959 bei 15°, siedet zwischen 240—300° (87.)

183. Oel von *Pimpinella nigra*, W., hellblau, von schwächerem Geruch und brennendem Geschmack (1.)

184. *Asa fötida*-Oel aus dem Gummiharz *Asa fötida* (von *Scorodosma foetidum*, BUNGE, s. *Ferula asa foetida*, L.) Weingelbes, unangenehm riechendes, schwefelhaltiges Oel; rechtsdrehend (1), neutral, erstarrt nicht in Kältemischung. Es beginnt bei 135—140° zu sieden und destillirt dann unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Das Oel ist ein Gemenge von Schwefelverbindungen resp. $C_6H_{11}S$ und $(C_6H_{11})_2S$, deren Natur noch nicht ganz aufgeklärt ist. Vielleicht sind die angenommenen Radikale C_6H_{11} auf die Allylgruppe C_3H_5 zurückzuführen (243).

185. Bärwurzelöl aus der Wurzel von *Meum athamanticum* JAQU.; dunkelgelb, von dem Geruch des Liebstockes (*Levisticum*), spec. Gew. 0·999 bei 21°. Beginnt von 170° an zu sieden, steigend bis über 300°, wo grünblaue Antheile übergehen, welche sellerieartig riechen (5c.)

186. Bergpetersilienöl aus dem Kraut von *Athamantha oreoselinum*, L., s. *Peucedanum oreoselinum*, MÖNCH, von wachholderartigem Geruch, enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedepunkt 163°, spec. Gew. 0·843, welches ein flüssiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}\cdot HCl$ vom Siedepunkt 190° bildet (244).

187. Crithmumöl aus den Früchten von *Crithmum maritimum*, L., enthält neben einem leichter flüchtigen Oel ein solches vom Siedep. 175—178°, spec. Gew. 0·98 bei 13°. Wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption dickflüssig; liefert mit Salpetersäure eine der Benzoesäure ähnliche Säure, die vorläufig als Chrithminsäure bezeichnet wurde (1).

188. Cicutaöl, das Oel der Samen von *Cicuta virosa*, L., enthält dieselben Bestandtheile wie das Römisch-Kümmelöl (245), Cuminol und Cymol (beob. Siedep. 176°).

189. Das Oel der Wurzeln derselben Pflanze enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Cicuten) vom Siedep. 166°, rechtsdrehend, spec. Gew. 0·8704 bei 18°, bildet ein Chlorhydrat, welches in Kältemischung erstarrt (246). Ein Aldehyd oder Keton war nicht nachweisbar.

190. Corianderöl, aus den Früchten von *Coriandrum sativum*, L., farblos bis gelblich, von gewürzhaftem Geruch, spec. Gew. 0·872 bei 10°, 0·864 bei 20° (5a, 248), linksdrehend, $\alpha_D = - 92·55$ 247). Der unter ca 150° unzersetzt übergehende Antheil besteht aus einer dem Borneol isomeren Verbindung, $C_{10}H_{18}O$ (vergl. Bd. II, pag. 455). Die höher siedenden Antheile scheinen sich aus dieser leicht veränderlichen Substanz erst während der Destillation durch Condensation und Wasserentziehung zu bilden, z. B. die über 150° übergehende Verbindung $C_{20}H_{34}O$ (247). Beim Destilliren des Corianderöls mit Phosphorsäureanhydrid entstehen Terpene von widerlichem Geruch (248); ebenso beim Erhitzen desselben auf 200° in zugeschmolzener Röhre unter gleichzeitiger Bildung von Polyterpenen (247). Natrium lässt eine Verbindung $C_{10}H_{17}O·Na$ entstehen. Salpetersäure von 1·185 spec. Gew. wirkt beim Erwärmen im Wasserbad mit explosionsartiger Heftigkeit, selbst nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser. Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O$, das bei der weiteren Einwirkung Kohlensäure, Essigsäure und eine Säure $C_6H_{10}O_4$ (wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure) liefert. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff bilden sich die Derivate: $C_{10}H_{17}Cl$, gelbliche Flüssigkeit, spec. Gew. 0·9527 bei 15°; $C_{10}H_{17}J$, explodirt unter 100°, zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von Jod und liefert dann beim Destilliren Cymol. Essigsäureanhydrid erzeugt bei 130—140° ein Acetat $C_{10}H_{17}·C_2H_3O_2$ (siedet unter Zersetzung bei 228—236°), Eisessig verwandelt bei 150 bis 180° in das Anhydrid $C_{20}H_{34}O$ (247).

191. Daucus-Oel von *Daucus Carota*, L.

a) Oel der Wurzeln: farblos, riecht durchdringend, spec. Gew. 0·886 bei 11°, leicht löslich in Weingeist (1).

b) Oel der Früchte: gelb, von angenehm mohrrübenartigem Geruch, spec. Gew, 0.8829 bei 20°, siedet zwischen 155—260°, liefert Hauptfraktionen von 155—165° und von 220—240°. Es enthält ein Terpen vom Siedep. 159—161°, welches sich der Gruppe des Pinens anreiht, und eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$, welche zwischen 212—235° übergeht, und wahrscheinlich in einer Beziehung zum Cineol steht (249).

192. Dillöl aus den Früchten von *Anethum Graveolens*, L., spec. Gew. 0·905 bei 10°; 0·896 bei 20° (5a), rechtsdrehend (45). Enthält 10% einer bei 155—160° siedenden, und 60% eines bei 170—175° siedenden Terpens (45, 250) neben 30% Carvol (250). Das Carvol des Dillöls besitzt ein spec. Gew. 0·9590 bei 20° (251) und stimmt optisch und chemisch überein mit dem des Kümmelöls (252, 31), Das bei ca. 175° siedende Terpen des Dillöls ist identisch mit Limonen (4c).

193. Fenchelöl aus den Früchten von *Anethum Foeniculum*, L., s. *Foeniculum officinale*, ALL. Farblos, von dem Geruch der Früchte. Spec. Gew. 0·975 bei 10°, 0·965 bei 20° (5a); erstarrt in der Regel bei + 5 bis + 10° durch Ausscheidung eines Stearoptens (1), welches aus Anethol (60—70%) (2) besteht. Ausserdem enthält das Fenchelöl neben Säuren und Aldehyden Rechts-Pinen in grosser Menge und Dipenten. Ferner wurde ein intensiv bitter campherartig schmeckender Körper vom Siedep. 190—192° beobachtet. (Ber. von SCHIMMEL und Co. April 1890). Das Oel einer wildwachsenden Varietät des Fenchels, des sogen. Bitterfenchels, welche in Südfrankreich und Spanien vorkommt, ist wesentlich von dem des cultivirten Fenchels verschieden. CAHOURS isolirte ein bei ca. 190° siedendes Terpen, welches beim Behandeln mit Stickoxyd eine in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{24}·4NO$ bildete (253). Nach BUNGE (289) kommt aber die Zusammensetzung der Krytsalle sehr nahe derjenigen,

welche PESCI (288) für das Phellandrennitrit nachgewiesen hat: $C_{10}H_{16}N_2O_3$; WALLACH (4f) stellte dann die Identität des Kohlenwasserstoffs des Bitterfenchel-, öls mit dem Phellandren des Wasserfenchelöls fest. Das Bitterfenchelöl enthält nur Spuren von Anethol (87).

194. Galbanumöl durch Destillation von *Galbanum*, abstammend von *Ferula*-Arten, erhalten, vergl. Bd. V, pag. 122. Hellgelbes Oel, welches zwischen 165—300° siedet; spec. Gewicht 0·914 (87), enthält ein bei 170° siedendes Terpen, in den höher siedenden Antheilen ein Sesquiterpen (4e).

195. Heracleumöl aus den Früchten von *Heracleum giganteum*. Das Oel enthält Essigsäure, Octylester, Buttersäure-Hexylester. Die in diesen Estern auftretenden Alkohole sind primäre (254). Ferner kommt in unreifen und reifen Früchten Aethylbutyrat vor, neben welchem wahrscheinlich wenig Aethylacetat auftritt. Auch paraffinartige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} wurden beobachtet. Die Destillationswässer enthalten ein Gemenge von Aethyl- und Methylalkohol, die als solche schon in den Früchten auftreten. Das Verhältniss des Aethylalkohols zum Methylalkohol nimmt während des Reifens der Früchte ab. Die Menge der Alkohole vermindert sich im Verhältniss zu der gesammten Menge der ätherischen Oele bei zunehmender Reife (255).

196. Bärenklauöl aus den Früchten von *Heracleum sphondylium* L., hellgrün. dünnflüssig, schwach sauer, spec. Gew. 0.864 bei 20° (256), destillirt von 110—291° (257). Es enthält Aethylbutyrat (257), Octylacetat. Octylcapronat (256. 257), Octylcaprinat, Octyllaurinat, Hexylacetat (257), freien Octylalcohol (256); feste paraffinartige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (255). Im Destillationswasser freien Methyl-, Aethylalkohol (257), freie Essigsäure und Capronsäure (256). Der Destillationsrückstand liefert durch Verseifung noch Octylalkohol und Laurinsäure (257).

197. Kümmelöl, gewöhnliches, aus den Früchten von *Carum carvi*, L., farblos bis blassgelb, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch; spec. Gew. 0.900 bis 0.910 bei gutem Kümmelöl (2). Es siedet von 175—230°, polarisirt rechts. Löst sich klar in seinem gleichen Gewicht Weingeist von 0.85 spec. Gew. (1). Die Bestandtheile bilden das Carvol und ein als Carven bezeichnetes stark rechtsdrehendes Terpen vom Siedep. 174°, spec. Gew. 0.849 (258), welches identisch ist mit Limonen (4 c). Das Carvol des Kümmels ist rechtsdrehend, $\alpha_D = +62{\cdot}07°$, spec. Gew. 0·9598 bei 20°; Siedep. 224° (251). Das Carvol bildet den Träger des Aromas des Kümmelöls, dessen Werth daher von seinem Carvolgehalt abhängt. Zum Nachweis des Carvols verdünnt man das Oel mit $\frac{1}{4}$ Vol. Weingeist vom spec. Gew. 0.83, sättigt mit Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz von wenig Ammoniak oder mit Ammoniak gesättigten absoluten Alkohols scheidet sich dann die krystallinische Verbindung $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$ aus (252).

Das sogen. »Kümmelspreuöl«, aus dem Kraut destillirt, ist eine sehr geringwerthige Sorte, häufig Mischproduckt von Terpentinöl und Kümmelöl.

198. Römisch-Kümmelöl, Cuminöl, aus den Früchten von *Cuminum Cyminum*, L., blassgelb, häufig grünlich, spec. Gew. 0·925 bei 10°, 0·918 bei 20° (5 a); löslich in 3 Thln. Weingeist von 85% und in jeder Menge absoluten Alkohols (1). Es enthält als Bestandtheile Cymol, $C_{10}H_{14}$ (vergl. Bd. III, pag. 158) und Cuminol, $C_{10}H_{12}O$ (vergl. Bd. II pag. 69). Der unter 190° übergehende Antheil enthält das Cymol, welches durch Rectificiren über Kali frei von Cuminol erhalten wird. Letzteres kann aus dem über 190° destillirenden Antheil mit Hilfe von Natriumsulfid nach der bekannten Methode der Reindarstellung der Aldehyde isolirt werden. Siedep. 220° (2). Gutes Römisch-Kümmelöl enthält ca. 20% Cymol (5 c) (vergl. auch Cicutaöl No. 188). Im Römisch Kümmelöl wurde auch das Vorkommen eines Hexylalkohols beobachtet, welchem die Structur $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ zukommen soll (259).

199. Levisticumöl aus der Wurzel von *Levisticum officinale*, KOCH (260). a) Oel der Früchte, spec. Gew. 0·935 bei 15°. b) Oel der Wurzeln, spec. Gew. 1·040 bei 15° (87).

200. Meisterwurzöl aus der Wurzel von *Imperatoria ostruthium* L., farblos bis blassgelb, dünnflüssig (1), von starkem an Angelicaöl erinnerndem Geruch (5 b). Siedet bei 170—220° (1). Es enthält einen Kohlenwasserstoff, welcher zwischen 170—190° siedet, spec. Gew. 0·877 bei 15° (5 b). Beim Destilliren über wasserfreier Phosphorsäure geht ein rosmarinartig riechendes Terpen über. Chlorwasserstoff lieferte damit eine flüssige Verbindung, welcher annähernd die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}HCl$ zukam (261).

201. Moschuswurzelöl aus der Wurzel von *Ferula Sumbul* HOOKER; dunkelbraunes Oel von etwas dicklicher Consistenz; spec. Gew. 0·954 bei 15°. Werthvoll durch seinen Moschusgeruch, der besonders in der Verdünnung stark hervortritt (87).

202. Opoponax-Oel aus dem Opoponax, dem Harz von *Opoponax Chironium*, KOCH, s. *Ferula Opoponax* (vergl. Bd. V. pag. 126). Oel von goldgelber Farbe und angenehmem, balsamischem, etwas an Myrrhe erinnerndem Geruch. Spec. Gew. 0·9016 bei 15°; siedet zwischen 200—300° (87).

203. Osmorrhiza-Oel, aus der Wurzel von *Osmorrhiza longistilis*, RAF., riecht nach Anis- und Fenchelöl; durch Wasser scheidet sich wenig leichteres Oel von dem untersinkenden schwereren. Letzteres zeigte ein spec. Gew. 1.114 bei 10°; erstarrt bei 10—12°, verflüssigt sich wieder bei 16°, beginnt bei 189° zu sieden, lässt aber den grössten Theil bei 226—227° übergehen. Es besteht vorwiegend aus Anethol (262).

204. Pastinaca-Oel aus den Früchten von *Pastinacà sativa*, L.; farblos, wasserhell, neutral, spec. Gew. 0.8672 bei 17·5° (263). Es siedet grösstentheils bei 244—245°, dann steigend bis 295°, und besteht vorwiegend aus dem Octylester dei normalen Buttersäure, neben welchem wenig Propionsäureester vorhanden ist (263). Auch paraffinartige feste Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} wurden beobachtet (255). Im Destillationswasser wurde auch ein Gemenge von Methyl- und Aethylalkohol (vorwaltend der letztere) nachgewiesen. Etwas Methyl ist wahrscheinlich auch als Ester vorhanden (255).

205. Petersilienöl aus den Früchten von *Apium Petroselinum*, L. Grünliches Oel vom Geruch der Früchte. Spec. Gew. 1·015—1·144 (1). Es siedet von 210 bis ca. 300° (264). Den Hauptbestandtheil des flüssigen Antheils bildet ein Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 160—164° (264), 157·5—158 (285), welches intensiven Pertersiliengeruch und ein spec. Gew. 0.865 bei 12° zeigt. (ρ) — 30·8° (bestimmt mit dem WILD'schen Apparat). Das Terpen ist also wahrscheinlich Links-Pinen (d. Ref.). Mit Chlorwasserstoff behandelt bildet es auch nach längerem Stehen nur wenige Krystalle (Schmp. 115—116°). Mit Jod entsteht Cymol (264). Das Stearopten des Petersilienöls wird als Apiol oder Petersiliencampher bezeichnet (265). Das Apiol lässt sich auch durch directe Extraction mit Weingeist und Aether aus den Petersiliensamen gewinnen, durch Thierkohle entfärben u. s. w. Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet es lange weisse Nadeln von schwachem Petersiliengeruch, Siedep. ca. 300° (264, 266) 294° (286), Schmp. 30°, erstarrt langsam erst bei 21° wieder (266). Spec. Gew. 1·015 (RUMP, cit. sub 267). Es ist leicht löslich in Weingeist, Essigsäure, Aether, Chloroform.

Das Apiol hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_4$. (267, 264, 286, 287).

Conc. Schwefelsäure färbt es schön roth und macht es erstarren. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Natrium, Kalilauge sind ohne Einwirkung. Durch längere Einwirkung alkoholischer Kalilauge wird es in zwei krystallinische Verbindungen gespalten (264, 287).

206. Ptychotisöl, Ajowanöl, aus den Früchten von *Ptychotis Ajowan* DC., hellbraun, von angenehm gewürzhaftem Geruch, spec. Gew. 0·896 bei 12° (1),

siedet von 176·5—233° (269). Das Oel enthält dieselben Bestandtheile wie Thymianöl, ist jedoch reicher an Thymol, und bildet deshalb ein Rohmaterial zur Gewinnung des Thymols. Ausser Thymol und Cymol (268, 269, 270, 271) ist ein Terpen vorhanden. Carvacrol scheint nicht darin enthalten zu sein (87). An Cymol, welches identisch ist mit Camphercymol (271), enthält das Oel 15—20%, an Thymol 30—40%, an Terpen 30—40% (2).

Das Terpen $C_{10}H_{16}$, sog. Thymen, siedet bei 160—165°, spec. Gew. 0.868 bei 20°, optisch linksdrehend (272); mit Chlorwasserstoff bildet es eine krystallinische Verbindung (268).

207. Sellerieöl, aus den Früchten von *Apium graviolens*, L., wasserhell bis gelb, spec. Gew. 0.881, leicht löslich in Alkohol (1, 2).

208. Wasserfenchelöl aus den Früchten von *Phellandrium aquaticum*, L.; gelbes oder farbloses Oel von durchdringendem Geruch, spec. Gew. 0·852 bei 19° (1)! erstarrt nicht bei —10° (273). Das Oel besteht zu 60% aus Phellandren (273) (Rechts-Phellandren), welches auch im Bitterfenchelöl vorkommt (41). Es riecht nach Geranium, doch konnte ein solcher Geruch bei deutschem Wasserfenchelöl nicht wahrgenommen werden (5 c). Das Phellandren siedet bei 171—172°, spec. Gew. 0·8558 bei 10°; $\alpha = + 17·64$. Mit Chlorwasserstoff bilden sich zwei Verbindungen, von denen die eine, das Monochlorhydrat, eine gelbliche Flüssigkeit von lavendelartigem Geruch darstellt (273). Ueber das weitere Verhalten des Phellandrens vergl. Artikel Terpene.

Familie Valerianaceae.

209. Baldrianöl, Valerianöl, aus den Wurzeln von *Valeriana officinalis*, L. Im frischen Zustand grünliches, allmählig bräunlich werdendes, sauer reagierendes Oel, spec. Gew. 0·947 bei 10°, 0·940 bei 20° (5 a); riecht stark nach den Wurzeln. Das Oel fängt bei 160° an zu sieden, allmählich ansteigend bis ca. 400°. Das Baldrianöl enthält ein Terpen (Valeren) vom Siedep. 155—160°, welches mit Chlorwasserstoff eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{16}\cdot HCl$ bildet (274) (demnach vielleicht ein Pinen, der Ref.); ferner Borneol, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 205—215°; die esterartigen Verbindungen des Borneols mit Ameisensäure (Borneolformiat), Essigsäure (Borneolacetat), Isovaleriansäure (Borneolisovalerianat) (vergl. Bd. II, pag. 455). Ferner sind vorhanden der Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$, Siedep. 285—290° (274).

210. Kessowurzelöl, japanisches Baldrianwurzelöl, aus der Wurzel von *Valeriana officinalis*, L., var. *angustifolia* (Japan. »Kesso«) (5 e). Grünes, etwas dickliches Oel; besitzt ein spec. Gew. 0·996 bei 15°, siedet bei 170—305°. Als Bestandtheile sind durch die Untersuchungen von SCHIMMEL & Co. (5 c, 87) nachgewiesen worden: Links-Pinen, Dipenten, Links-Borneol, Terpineol, Borneolacetat, Borneolisovalerianat, Kessylacetat von der Formel $C_{14}H_{23}O_2\cdot C_2H_3O$, ein Sesquiterpen (Sdp. ca. 260°) und ein bläulich gefärbtes Oel. Der durch Verseifung seines Essigesters gewonnene Kessylalkohol, $C_{14}H_{24}O_2$, krystallisirt in grossen, sargdeckelförmigen Krystallen vom Schmp. 85°, siedet bei 300—302°, ist linksdrehend. Beim Oxydiren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sich eine um 2 H-atome ärmere, in derben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 104—105° schmilzt und zwischen 304—307° siedet. Ihre Lösung ist stark rechtsdrehend. Der Kessylalkohol ist einsäurig. Das Acetat ist dickflüssig, linksdrehend, und geht unter 15—16 *mm* Druck bei 178—179° über. (SCHIMMEL & Co., Ber. April 1890).

211. Speiköl, aus der Wurzel von *Valeriana Celtica*, L., besitzt sehr kräftigen Geruch, welcher an Kamillenöl und Patchouli erinnert. Spec. Gew. 0.967; siedet 250—300° (5 b, 5 c).

Familie **Zingiberaceae.**

212. Cardamomemöl aus den Früchten von *Elettaric Cardamomum White et Matoni*, blassgelb, spec. Gew. 0.92—0.94 (1). Scheidet beim Stehen zuweilen ein farbloses, krystallinisches Stearopten von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot 3 H_2O$ aus (275). Die Hauptmasse des Oeles siedet zwischen 170—220°. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder auch Dipentens nahe liegt, aber ein Chlorid von etwas über 50° liegendem Schmelzpunkt liefert; ferner ein zweites Terpen, das als Terpinen erkannt wurde; endlich einen sauerstoffhaltigen Körper, $C_{10}H_{18}O$, zwischen 205 und 210° siedend, welcher wahrscheinlich mit dem Terpineol identisch ist, jedenfalls demselben nahe steht. Der wässrige Vorlauf enthält Essigsäure und Ameisensäure (276).

213. Curcumaöl aus der Wurzel von *Curcuma longa* L.; citronengelb, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch; spec. Gew. 0·942 (87); beginnt bei 130 bis 135° zu sieden, über 250° sich zu zersetzen (277). Nach SCHIMMEL u. Co. geht unter 275° nur sehr wenig einer Flüssigkeit über, welche Phellandren enthält, die Hauptmenge siedet zwischen 275—300°, ein Theil noch über 300° (87). Für den zwischen 230—250° siedenden Antheil wurde die Formel des Carvols, $C_{10}H_{14}O$, beobachtet (277), mit welchem er jedoch nicht identisch ist (252).

Ausserdem wurde durch Destillation unter vermindertem Druck bei 193 bis 198° eine Verbindung $C_{19}H_{28}O$ isolirt, welche bei gewöhnlichem Druck bei 285—290° siedet und als Turmerol bezeichnet wurde (278). Dasselbe ist blassgelb, von angenehmem Geruch, spec. Gew. = 0·9016 bei 17°; $\alpha_D = + 33°$ (52) Mit Salzsäure entsteht ein Chlorid $C_{19}H_{27}Cl$, mit Natrium: $C_{19}H_{27}ONa$, beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure. Endlich wurde der Isobutyläther des Turmerols $C_{19}H_{27}O \cdot C_4H_9$ dargestellt (278).

214. Zittweröl aus den Knollen von *Curcuma Zedoaria*, ROSC.; blassgelb, dickflüssig, von campherartigem Geruch (1); spec. Gew. 0·992 bei 15°. Bei der Destillation geht bis 240° nur sehr wenig über. Diese ersten Antheile enthalten Cineol. Die Hauptmenge siedet von 240 bis 300°, ein Theil noch über 300° (87).

215. Galgantöl aus dem Wurzelstock von *Alpinia chinensis*, ROSC., oder *A. officin.*, HANCE. Gelbliches bis bräunliches Oel, nach dem Rectificiren farblos, schmeckt brennend anisartig, riecht dem Cajeputöl ähnlich; spec. Gew. 0·921 bei 15°; siedet zwischen 170—275° (87), enthält eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (vergl. Bd. II, pag. 456), identisch mit Cineol (87).

216. Ingweröl, Ingberöl, aus den Wurzelknollen von *Zingiber officinalis*, ROSC. Strohgelb, von campherartigem Geruch, schwer löslich in Alkohol (279); spec. Gew. 0·885 bei 10°, 0·878 bei 20° (5a); $\alpha_D = - 28·6$; mit Präparat von SCHIMMEL & Co. — 35·75 (279). Siedet 150—310°. Es scheidet in Kältemischung kein Stearopten aus. Nach Behandlung mit Natrium wurde ein rechtsdrehendes Terpen isolirt vom Siedep. 155—161° (wahrscheinlich Rechts-Pinen, der Ref.), spec. Gew. 0·8629 bei 19°.

Die zwischen 256—266° siedenden Fractionen enthalten Sesquiterpen, welches den Hauptbestandtheil bildet.

Ausserdem wurden beobachtet Cymol, sauerstoffhaltige Derivate resp. Terpenhydrate (280), welche mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, Terpene erzeugen, und in rohem Oel wenig Essigsäure und Ameisensäure (279).

Die Ingweröle nehmen durch Oxydation allmählich saure Reaction an und bläuen Jodkaliumstärke. Concentrirte Schwefelsäure färbt blutroth, gewöhnliche Salpetersäure nacheinander roth, blau, purpurn. EMMERLING.

Oelsäuren*), $C_nH_{2n-2}O_2$.

Vorkommen. Einige niedrige Glieder der Oelsäurereihe finden sich im Crotonöl, im Römisch-Kamillenöl und in der Angelikawurzel; die höheren Glieder,

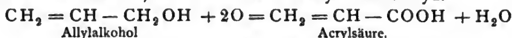
*) 1) REDTENBACHER, Ann. 47, pag. 125. 2) CAHOURS u. HOFMANN, Ann. 102, pag. 291. 3) v. SCHNEIDER u. ERLENMEYER, Ber. 3, pag. 339. 4) CASPARY u. TOLLENS, Ann. 167, pag. 240 u. ff. 5) v. ZOTTA, Ann. 192, pag. 102. 6) BUTLEROW, Ann. 114, pag. 204. 7) BEILSTEIN, Ann. 122, pag. 370. 8) CLAUS, Ann. 136, pag. 288. 9) Derselbe, Ann. Suppl. 2, pag. 123 u. ff. 10) WISLICENUS, Ann. 166, pag. 2. 11) LINNEMANN, Ann. 171, pag. 194. 12) ERLENMEYER, Ann. 191, pag. 376. 13) ROSENTHAL, Ber. 19 (R)., pag. 392. 14) WEGER, Ann. 221, pag. 79—81. 15) WERIGO u. WERNER, Ann. 170, pag. 168. 16) WERIGO u. MELIKOFF, Ber. 10, pag. 1499. 17) OTTO u. BEKURTS, Ber. 18, pag. 239. 18) WALLACH, Ann. 193, pag. 18 u. ff. 19) BAUDROWSKI, Ber. 15, pag. 2702. 20) PINNER, Ann. 179, pag. 87. 21) WALLACH, Ann. 203, pag. 94. 22) KAHLBAUM, Ber. 13, pag. 2348. 23) BENNETT u. HILL, Ber. 12, pag. 65. 24) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 16, pag. 2388 u. f. 25) MELVILLE, Ber. 15, pag. 2907. 26) WALLACH, Ber. 203, pag. 83. 27) MABERY, Ber. 20 (R)., pag. 364. 28) WAGNER u. TOLLENS, Ann. 171, pag. 340. 29) PHILIPPI u. TOLLENS, Ann. 171, pag. 333. 30) HAUSHOFER, Jahresbr. 1881, pag. 690. 31) WALLACH, Ann. 193, pag. 552. 32) STOLZ, Ber. 19, pag. 536 u. f. 33) WISLICENUS, Räumliche Lagerung der Atme. Leipzig 1887. 34) HILL, Ber. 19, pag. 1396. 35) MAUTHNER u. SUIDA, Ber. 14, pag. 1894. 36) HILL u. ANDREWS, Ber. 14, pag. 1676. Proc. Amerc. Academy. 17, pag. 133. 37) JACKSON u. HILL, Ber. 11, pag. 1673. 38) HILL u. ANDREWS, Ber. 15, pag. 2907. 39) HILL, Ber. 12, pag. 658. 40) PETRI, Ann. 195, pag. 70. 41) MAUTHNER u. SUIDA, Ber. 14, pag. 996. Wien. Monatsh. 2. 88. 42) HILL u. MABERY, er. 14, pag. 1681. 43) MELVILLE. BECKE, Ber. 16, pag. 80. 44) HILL, Jahresber. 1881, 600, Am. J. 3, pag. 178. 45) MABERY, Ber. 16, pag. 2919. 46) MABERY u. LLOYD, Ber. 14, pag. 2070; Am. J. 3, pag. 124 u. ff. 47) MABERY u. WEBER, Ber. 15, pag. 1756. 48) MABERY u. LLOYD, Ber. 17 (R)., pag. 475. 49) MABERY u. NICHLOLSON, Ber. 17 (R)., pag. 475. 50) MABERY, Am. Journ. 9, 1—11, Ber. 20, pag. 364. 51) HOMOLKA u. STOLZ, Ber. 18, pag. 2283. 52) HILL, Ber. 12, pag. 660; Am. Journ. 3, pag. 175. 53) MABERY u. LLOYD, Ber. 15, pag. 1755. 54) MABERY und LLYOD, Amerik. Journ. 3, pag. 124. 55) BEILSTEIN, Handbuch II. A. Bd. 1, pag. 479. 56) WISLICENUS, Ann. 248, pag. 282 u. f. 57) KOPP, Ann. 195, pag. 82. 58) FRACKLAND und DUPPA, Ann. 136, pag. 12. 59) PREHN, Ann. 188, pag. 42. 60) THOMSON, Ann. 200, pag. 86. 61) FITTIG und LANDOLT, Ann. 188, pag. 81. 62) KOLBE, Journ. prakt. Chem. 25, pag. 372 u. f. 63) ENGELHORN, Ann. 200, pag. 65 u. f. 64) BALBIANO und TESTA, Ber. 13, pag. 1984. 65) BRÜHL, Ber. 14, pag. 2797. 66) GOTTLIEB, Journ. prakt. Chem. 12, pag. 8 u. ff. 67) SWARTS, Jahresbr. 1873, pag. 583. 68) MORAWSKI, Jahresbr. 1876, pag. 534—535. 69) KEKULÉ, Ann. Suppl. 2, pag. 97. 70) FRIEDRICH, Ann. 203, pag. 351. 71) FITTIG u. KRUSEMARK, Ann. 206, pag. 1. u. f. 72) CAHOURS, Ann. Suppl. 2, pag. 347. 73) WILL u. KÖRNER, Ann. 125, pag. 273. 74) BALBIANO, Ber. 11, pag. 348. 75) HELL u. LAUBER, Ber. 7, pag. 560. 76) HAMILAN, Ann. 174, pag. 322. 77) KOMNENOS, Ann. 218, pag. 147. 78) HOMOLKA, Ber. 18, pag. 987. 79) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 18, pag. 482. 80) WISLICENUS, Z. Chem. 1869, pag. 325. 81) BRÜHL, Ber. 14, pag. 2797. 82) BULK Ann. 139, pag. 64. 83) KEKULÉ, Ann. 162, pag. 112. 84) KRÄMER u. GRODZKI, Ber. 11, pag. 1356. 85) PINNER, Ber. 17, pag. 2008. 86) CLAUS, Ann. 131, pag. 62. 87) ALIBERTI, Ber. 9, pag. 1194. 88) KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 343. 89) PAWLOWSKI, Ber. 16, pag. 2634. 90) PAWLOWSKY, Ber. 5, pag. 331. 91) WISLICENUS, Ann. 248, pag. 281 u. f. 92) FRIEDRICH, Ann. 219, pag. 322 u. f. 93) Derselbe, Ann. 219, pag. 368 u. f. 94) KRÄMER u. PINNER. Ann. 158, pag. 37. 95) SARNOW, Ann. 164, pag. 93 u. f. 96) WALLACH, Ann. 173, pag. 301. 97) KAHLBAUM, Ber. 12, pag. 2337 u. f. 98) PINNER u. KLEIN, Ber. 11, pag. 1488. 99) GEUTHER, Z. Chem. 1871, pag. 237. 100) LANGBEIN, Ann. 248, pag. 318 u. f. 101) MICHALL u. NORTON, Ber. 14, pag. 1202. 102) ERLENMEYER u. MÜLLER, Ber. 15, pag. 49. 103) BISCHOFF u. GUTTZEIT, Ber. 14, pag. 616. 104) KÖBIG, Ann. 195, pag. 92 u. f. 105) GEUTHER u. FRÖHLICH, Z. Chem. 1870, pag. 549. 106) DEMARÇAY, Ber. 9, pag. 1933. 107) H. KOPP, Ann. 195, pag. 81 u. f. 108) ROHRBECK, Ann. 188, pag. 235. 109) RÜCKER, Ann. 201, pag. 61. 110) SCHMIDT,

von $C_{15}H_{28}O_2$ an, kommen als Glyceride in pflanzlichen und thierischen Fetten vor.

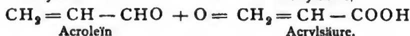
Allgemeine Bildungsweisen. 1. Oxydation der Alkohole, $C_nH_{2n-1}OH$,

Ann. 208, pag. 249 u. f. 111) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 136, pag. 9. 112) WRIGHT und LUFF, Ber. 11, pag. 1268. 113) HAUSHOFER, Jahresbr. 1880, pag. 810. 114) SCHMIDT u. BERENDES, Ann. 191, pag. 107 u. f. 115) PAGENSTECHER, Ann. 195, pag. 108 u. f. 116) BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. 17, pag. 2261. 117) MICHAEL u. PENDLETON, J. pr. Chem. 38, pag. 1. 118) PINNER, Ber. 14, pag. 1081. 119) MICHAEL u. BROWN, J. pr. Chem. 35, pag. 257. 120) GEUTHER, Z. Chem. 1871, pag. 242. 121) WISLICENUS, Ann. 248, pag. 341. 122) MICHAEL u. BROWN, J. pr. Chem. 136, pag. 175. 123) FROELICH, Z. Chem. 1869, pag. 270. 124) KOLBE, Journ. pr. Chem. 25, pag. 387 u. ff. 125) MICHAEL u. NORTON, Am. J. Chem. 2, pag. 12. 126) WISLICENUS, Ann. 248, pag. 352. 127) Derselbe, Ann. 248, pag. 336. 128) PÜCKERT, Ann. 250, pag. 240 u. f. 129) KONDAKOW, Ber. 21 (R), pag. 615. 130) RÜCKER, Ann. 201, pag. 54. 131) OTTO u. BEKURTS, Ber. 18, pag. 853 u. f. 132) ISBERT, Ann. 234, pag. 188. 133) KNOLL, Ann. 249, pag. 303 u. f. 134) DEMARÇAY, Ber. 10, pag. 1177—78. 135) BUCHNER, Ann. 42, pag. 226; BRIMMER, Ann. 180, pag. 269 136) SCHIMPER, Jahresber. 1881, pag. 722. 137) ASCHER, Ber. 2, pag. 685. 138) ZEIDLER, Ann. 187, pag. 34 u. f. 139) CONRAD und BISCHOFF, Ann. 204, pag. 166. 140) MESSERSCHMIDT, Ann. 208, pag. 92. 141) PERKIN, Ber. 19 (R), pag. 338. 142) MILLER, Ann. 200, pag. 262 u. f. 143) USTINOW, Ber. 19 (R), pag. 57. 144) GORBOFF u. KESSLER, Ber. 17 (R), pag. 67. 145) SEMLJANITZIN u. SAYTZEFF, Ann. 197, pag. 72. 146) DUVILLIER, Ber. 13, pag. 929. 147) GORBOW u. KESSLER, Ber. 20, pag. 776. 148) HAUSHOFER, Jahresber. 1880, pag. 810. 149) KOMNENOS, Ann. 218, pag. 166. 150) ZINKE, Ber. 22, pag. 492 u. f. 151) LIEBEN u. ZEISEL, W. Mon. 4, pag. 70 u. f. 152) SALONINA, Ber. 20 (R), pag. 699. 153) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 136, pag. 2. 154) FITTIG u. HOWE, Ann. 200, pag. 21 u. f. 155) WALDSCHMIDT, Ann. 188, pag. 245. 156) ERLENMEYER, Ber. 12, pag. 1355. 157) FITTIG, Ber. 21, pag. 919. 158) ISBERT, Ann. 234, pag. 180. 159) KOLL, Ann. 249, pag. 313. 160) FITTIG u. RÖDER, Ann. 227, pag. 13 u. f. 161) FITTIG, Ann. 227, pag. 25. 162) PERKIN, Ber. 17, pag. 54. 163) Derselbe, Ber. 17, pag. 323. 164) Derselbe, Ber. 18, pag. 1734. 165) Derselbe, Ber. 16, pag. 1795. 166) COLMAN u. PERKIN, Ber. 19 pag. 3110. 167) FITTIG u. KRAFFT, Ann. 208, pag. 79. 168) AMTHOR, Ber. 14, pag. 1718 169) SPIEGEL, Ann. 211, pag. 117. 170) SCHNEEGANS, Ann. 251, pag. 80 u. f. 171) ALBITZKY, Journ. pr. Chem. 30, pag. 209. 172) BAYER, Ann. 251, pag. 265. 173) FITTIG, Ann. 200,, pag. 87 u. f. 174) MENSCHUTKIN, Ber. 13, pag. 162, 163. 175) FITTIG u. BARRINGER, Ann. 161, pag. 309. 176) FITTIG, Ann. 200, pag. 42 u. f. 177) LANDSBERG, Ann. 200, pag. 50. 178) FITTIG u. KACHEL, Ann. 168, pag. 287. 179) HJELT, Ber. 15, pag. 617. 180) FITTIG, Ann. 208, pag. 119. 181) MIELK, Ann. 180, pag. 45 u. f. 182) GEISLER, Ann. 208, pag. 37 u. f. 183) ERDMANN, Ann. 228, pag. 183 u. f. 184) LAGERMARK u. ELTEKOFF, Ber. 12, pag. 854. 185) PINNER, Ber. 10, pag. 1054. 186) KRAFFT, Ber. 10, pag. 2034. 187) BECKER, Ber. 11, pag. 1412. 188) KRAFFT u. BRUNNER, Ber. 17, pag. 2985. 189) POETSCH, Ann. 218, pag. 75. 190) PERKIN, Ber. 15, pag. 2803; 16, pag. 210. 191) CARIUS, Ann. 114, pag. 147; VALENTE, Gaz. 12, pag. 557. 192) GÖSSMANN u. SCHEVEN, Ann. 94, pag. 230. 193) SCHRÖDER, Ann. 143, pag. 22. 194) GÖSSMANN u. CALDWELL, Ann. 99, pag. 305. 195) HOFSTÄDTER, Ann. 91, pag. 177. 196) DABRY, Ann. 60. pag. 1. 197) WEBSKY, Jahresbr. 1853, pag. 443; Journ. pr. Chem. (1) 58, pag. 449. 198) FITZ, Ber. 4, pag. 442. 199) REIMER u. WILL, Ber. 19, pag. 3320. 200) OTTO, Ann. 127, pag. 182. 201) GOLDSCHMIEDT, Jahresbr. 1876, pag. 579. 202) HAUSKNECHT, Ann. 143, pag. 54. 203) WEBSKY, Jahresbr, 1853, pag. 444. 204) DALANDE, Ann. 38, pag. 337. 205) MALIN, Ann. 145, pag. 201. 206) KACHLER, Ann. 162. pag. 259. 207) MONGLOFIER, Ann. chim. (5) 14, pag. 99. 208) Derselbe, Ann. chim. (5) 14, pag. 82. 209) GEUTHER u. FRÖLICH, Ann. 202, dag. 294—305. 210) BORODIN, Jahresbr. 1870, pag. 680. 211) HELL u. SCHOOP, Ber. 12, pag. 193. 212) GÄSS, Ber. 10, pag. 455. 213) SIEWERT, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 383. 214) HAZURA u. GRÜSSNER, Mon. 9, pag. 947 u. ff. 215) KRAFFT u. NÖRDLINGER, Ber. 22, pag. 819. 216) ARONSTEIN u. HOLLMANN, Ber. 22, pag. 1182. 217) URWANZOFF, Journ. pr. Chem. 39, pag. 334. 218) SCHÖN, Ber. 21, pag. 878. 219) FITTIG, Ber. 21, pag. 920. 220) ME-

und der zugehörigen Aldehyde. Als Oxydationsmittel der Alkohole dient Platinschwarz oder Chromsäure, als solches der Aldehyde Silberoxyd.

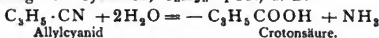


$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2 = CH - CH_2OH} + 2O = \underset{\text{Acrylsäure,}}{CH_2 = CH - COOH} + H_2O$$



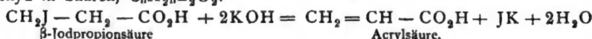
$$\underset{\text{Acroleïn}}{CH_2 = CH - CHO} + O = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2 = CH - COOH}$$

2. Umwandlung von Cyaniden, $C_nH_{2n-1}CN$, z. B.

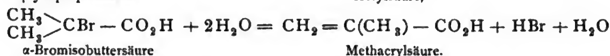


$$\underset{\text{Allylcyanid}}{C_3H_5 \cdot CN} + 2H_2O = - \underset{\text{Crotonsäure.}}{C_3H_5COOH} + NH_3$$

3. Die β-Halogenfettsäuren so wie einige α-Säuren zerfallen theilweise schon beim Kochen mit viel Wasser, leichter beim Behandeln mit Alkalien oder Silberoxyd in Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.



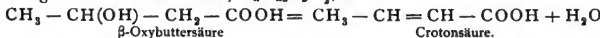
$$\underset{\text{β-Jodpropionsäure}}{CH_2J - CH_2 - CO_2H} + 2KOH = \underset{\text{Acrylsäure,}}{CH_2 = CH - CO_2H} + JK + 2H_2O$$



$$\underset{\text{α-Bromisobuttersäure}}{{CH_3 \atop CH_3}\!>\!CBr - CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Methacrylsäure.}}{CH_2 = C(CH_3) - CO_2H} + HBr + H_2O$$

Zwei- und mehrfach substituirte Fettsäuren gehen durch Alkalien in substituirte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, über, während sie durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Wasser, Zink und Schwefelsäure, theils in halogenhaltige, theils in halogenfreie Säuren übergehen. α-β Dibrompropionsäure liefert z. B. mit Zink und Schwefelsäure Acrylsäure, während Trichlorbuttersäure mit Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Wasser in Chlorcrotonsäure übergeht.

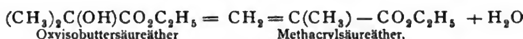
4. Die β-Oxysäuren, $C_nH_{2n-1}(OH)O_2$ gehen bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in Säuren, $C_nH_{n2-2}O_2$, über.



$$\underset{\text{β-Oxybuttersäure}}{CH_3 - CH(OH) - CH_2 - COOH} = \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3 - CH = CH - COOH} + H_2O$$

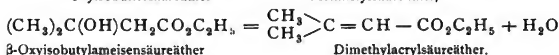
5. Die Aether der tertiären Oxysäuren, $C_nH_{2n}O_3$, gehen mit Phosphortrichlorid in Aether der Oelsäurereihe über. Das Hydroxyl tritt hierbei mit einem Wasserstoffatom aus, welches mit dem am wenigsten Wasserstoff enthaltenden, benachbarten Kohlenstoffatom verbunden ist, z. B.

LIKOW, Ber. 21 (R), pag. 176. 221) HAZURA, Ber. 21 (R), pag. 660. 222) OTTO, Ann. 239, pag. 262. 223) M. C. u. AL. SAYTZEFF, Journ. pr. Chem. 35, pag. 385; 37, pag. 269. 224) BRUNNER, Ber. 19, pag. 2224. 225) SSABANEJEW, Ber. 19 (R), pag. 239. 226) SOUNDERS, Jahresbr. 1880, pag. 831. 227) GEITEL, Journ. pr. Chem. 37, pag. 53 u. f. 228) E. u. H. SALKOWSKY, Ber. 12, pag. 651. 229) DAVID, Ber. 12, pag. 280. 230) GOLDSCHMIEDT, Jahresbr. 1876, pag. 579. 231) A. SAYTZEFF, Ber. 19 (R), pag. 20. 232) VARRENTRAPP, Ann. 35, pag. 196. 233) CHEVREUL, recherches sur les corps gros (1823). 234) LAURENT, Ann. chim. (2) 65, pag. 298 bis 299. 235) BERTHELOT, Chim. org. synth. II, pag. 79 u. f. 236) OVERBECK, Ann. 140, pag. 47 u. f. 237) ROWNEY, Jahresbr. 1856, pag. 532. 238) CARLET, Jahresbr. 1859, pag. 368. 239) LAURENT, Ann. 28, pag. 253 u. f. 240) MEYER, Ann. 35, pag. 174. 241) DUFEY, Jahresber. 1852, pag. 511. 242) OUDEMANS, Jahresber. 1863, pag. 335. 243) CLAUS, Ber. 9, pag. 1917. 244) SCHARLING, Jahresber. 1847—48, pag. 567. 245) KÖRNER u. MENOZZI. Jahresber. 1883, pag. 1026. 246) HELL u. MEDINGER, Ber. 7, pag. 1217; 10, pag. 451. 247) MARKOWNIKOFF, Jahresber. 1883, pag. 1759. 248) M. C. u. AL. SAYTZEFF, Journ. pr. Chem. 37, pag. 269. 249) Dieselben, Journ. pr. Chem. 35, pag. 385. 250) FITTIG u. FRÄNKEL, Ann. 255, pag. 18 u. f. 251) FITTIG u. DELISLE, Ann. 255, pag. 60 u. f. 252) FITTIG u. SCHMIDT, Ann. 255 pag. 77 u. f. 253) FITTIG u. ZANNER, Ann. 255, pag. 90 u. f. 254) FITTIG u. SCHNEEGANS, Ann. 255, pag. 102 u. f. 255) FITTIG u. FEIST, Ann. 255, pag. 115 u. f. 256) WENDER, Ber. 22 (R.), pag. 736. 257) MABERY u. SCHMITH, Ber. 22, pag. 2659. 258) ENKE, Ann. 256, pag. 204. 259) VALENTIN, Dissert., Leipzig 1889. 260) MICHAEL u. FREER, Journ. pr. Ch. 40, pag. 96.



$$(CH_3)_2C(OH)CO_2C_2H_5 = CH_2{=}C(CH_3)-CO_2C_2H_5 + H_2O$$

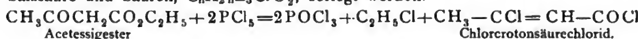
Oxyisobuttersäureäther Methacrylsäureäther,



$$(CH_3)_2C(OH)CH_2CO_2C_2H_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C = CH - CO_2C_2H_5 + H_2O$$

β-Oxyisobutylameisensäureäther Dimethylacrylsäureäther.

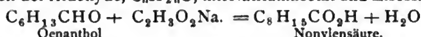
6. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und seine Homologen entstehen Chloride von Monochlorölsäuren, welche durch Wasser in Salzsäure und Säuren, $C_nH_{2n-3}ClO_2$, zerlegt werden.



$$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_2H_5Cl + CH_3-CCl{=}CH-COCl$$

Acetessigester Chlorcrotonsäurechlorid.

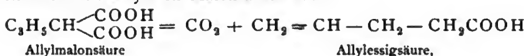
7. Erhitzen der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, mit Natriumacetat und Eisessig auf 180°, z. B.



$$C_6H_{13}CHO + C_2H_3O_2Na. = C_8H_{15}CO_2H + H_2O$$

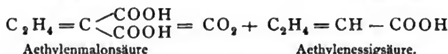
Oenanthol Nonylensäure.

8. Erhitzen von alkylirten Malonsäuren z. B.



$$C_3H_5CH\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = CO_2 + CH_2{=}CH-CH_2-CH_2COOH$$

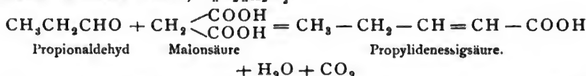
Allylmalonsäure Allylessigsäure,



$$C_2H_4{=}C\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = CO_2 + C_2H_4{=}CH-COOH$$

Aethylenmalonsäure Aethylenessigsäure.

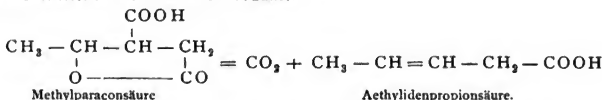
Durch Erhitzen eines Aldehydes, $C_nH_{2n}O$, mit Malonsäure und Essigsäure auf 100° entstehen ebenfalls Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.



$$CH_3CH_2CHO + CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = CH_3-CH_2-CH{=}CH-COOH + H_2O + CO_2$$

Propionaldehyd Malonsäure Propylidenessigsäure.

9. Trockene Destillation von Alkylparaconsäuren. Neben der ungesättigten Säure entstehen noch andere Produkte.



$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; COOH \\ \quad\quad\quad\quad\; | \\ CH_3-CH-CH-CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\;\, O \;\text{———}\; CO \end{array} = CO_2 + CH_3-CH{=}CH-CH_2-COOH$$

Methylparaconsäure Aethylidenpropionsäure.

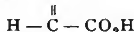
10. Die ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-4}O_2$, können durch Aufnahme von Wasserstoff, von Brom und Halogenwasserstoffsäuren in Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, oder in Substitutionsprodukte derselben übergehen.

Das niedrigste Glied der Oelsäurereihe, die Acrylsäure, $CH_2{=}CH-COOH$, kommt nur in einer Modifikation vor. Von den höheren Gliedern existiren ausser den structur-isomeren auch geometrisch-isomere Modifikationen*), z. B.



$$CH_2{=}CH-CO_2H$$





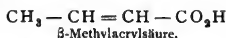
$$\begin{array}{c} H-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$$

Acrylsäure.



$$CH_2{=}C(CH_3)CO_2H$$

α-Methylacrylsäure

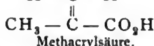


$$CH_3-CH{=}CH-CO_2H$$

β-Methylacrylsäure.

Eine Modification. Zwei Modificationen.

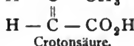




$$\begin{array}{c} H-C-H \\ \| \\ CH_3-C-CO_2H \end{array}$$

Methacrylsäure.

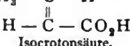




$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$$

Crotonsäure.





$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$$

Isocrotonsäure.

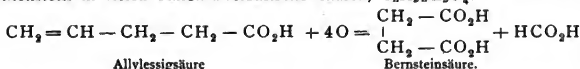
*) WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekulen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887.

Die niederen Glieder der Oelsäurereihe sind unzersetzt flüchtig und mit Wasser mischbar. Mit dem Molekulargewicht steigt der Siedepunkt, während die Löslichkeit in Wasser und das spec. Gew. abnimmt. Die höheren Säuren sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und in Wasser unlöslich. Von der höheren Fettsäuren, mit welcher sie viele Aehnlichkeit besitzen, unterscheiden sie sich durch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether.

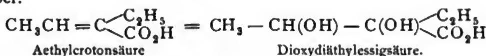
Die Säuren addiren direkt Wasserstoff, Chlor, Brom und Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung von gesättigten Säuren, $C_nH_{2n}O_2$, oder von Substitutionsprodukten derselben.

Oxydationsmittel wirken zunächst auf den doppeltgebundenen Kohlenstoff ein; die Säuren werden daher entweder gespalten oder in Oxysäuren resp. Oxylactone umgewandelt. Bei der Oxylation herrschen bestimmte Regelmässigkeiten, welche jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Verdünnte Salpetersäure erzeugt unter Sprengung des doppeltgebundenen Kohlenstoffs in vielen Fällen zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

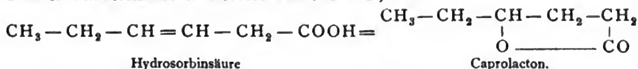


Kaliumpermanganat löst ebenfalls die doppelte Kohlenstoffbindung, führt jedoch die Säuren in Dioxysäuren resp. Oxylactone von gleichem Kohlenstoffgehalt über.



Schmelzendes Kali bewirkt ebenfalls Sprengung des Moleküls unter Bildung von zwei Fettsäuren, deren eine in vielen Fällen Essigsäure ist.

Die Säuren, welchen die Constitution $R{\cdot}CH = CH_2 - CH_2COOH$ und $R{\cdot}CH = CH_2 - CH_2 - CH_2COOH$ zukommt, gehen beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in isomere Lactone über, z. B.



Bei den geometrisch isomeren Säuren kommen sehr leicht Umlagerungen vor. Die Isocrotonsäure geht beim Erhitzen auf 170—180° in Crotonsäure über; bei Gegenwart von wenig Salzsäure erfolgt diese Umwandlung schon bei 100°. Die Angelikasäure wird durch Kochen in Tiglinsäure umgewandelt. Bei den an Kohlenstoff reicheren Säuren wird diese Umwandlung durch geringe Mengen von salpetriger Säure bewirkt; die flüssige Oelsäure geht z. B. in die feste Elaïdinsäure über.

Acrylsäure, $CH_2 = CH - COOH$. Dieselbe wurde zuerst durch Oxydation von Akroleïn (1) dargestellt, welche unter dem Einflusse der Luft und durch Silberoxyd erfolgt. Sie entsteht ferner durch Oxydation von Allylalkohol mit Platinschwarz, oder mit Chromsäure (2), durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Jodpropionsäure (3), von Zink und Schwefelsäure (4) oder von wässrigem Jodkalium (5) auf α-β-Dibrompropionsäure, von Natriumalkoholat auf Jodoform (6), und durch Destillation von hydracrylsauren (7) Salzen oder von milchsaurem Calcium (8), in letzterem Falle neben anderen Produkten.

Zur **Darstellung** wird Acroleïn (9) in dem dreifachen Vol. Wasser gelöst, zu frisch gefälltem Silberoxyd gesetzt, einige Zeit vor Licht geschützt hingestellt, dann zum Sieden erhitzt

die Lösung mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, eingedampft und mit Schwefelsäure destillirt. Die wasserfreie Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemisches gleicher Theile acrylsauren Bleis (4) und Sand mit trockenem Schwefelwasserstoff auf 170°. Die Säure wird durch fractionirte Destillation gereinigt. Zur Darstellung der Säure aus β-Jodpropionsäure (10) wird dieselbe mit der äquivalenten Menge Bleioxyd innig gemischt, über freiem Feuer destillirt und das Destillat nochmals über Bleioxyd gereinigt.

Stechend, ähnlich der Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt und bei + 7—8° schmilzt (11). Siedet (11) bei 139·8°. In Wasser, in jedem Verhältniss, auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt beim Schmelzen (12) mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure. Nascirender Wasserstoff bildet Propionsäure, Brom α-β-Dibrompropionsäure, Jodwasserstoff β-Jodpropionsäure. Mit unterchloriger Säure verbindet sie sich zu α und β-Chlormilchsäure, mit saurem Ammoniumsulfit zu β-Sulfopropionsaurem Ammonium (13).

Salze (4,9). Kaliumsalz, $C_3H_3O_2K$, zerfliesslich.

Natriumsalz (5), $C_3H_3O_2Na$. Krystallinisch. 100 Thle. Alkohol (99%) lösen bei mittlerer Teperatur 0·7 Thle., bei Siedhitze nicht ganz 1 Thl. Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entsteht hydracrylsaures Salz $C_3H_5O_3Na$.

Calciumsalz, $(C_3H_3O_2)_2Ca$. Hygroskopische Nadeln.

Strontiumsalz, $(C_3H_3O_2)_2$ Sr. Kleine, rhombische Tafeln.

Zinksalz, $(C_3H_3O_2)_2$.Zn. Schuppen.

Bleisalz, $(C_3H_3O_2)_2$, Pb. Glänzende Nadeln.

Silbersalz, $C_3H_3O_2Ag$. Kleine, glänzende Prismen.

Methyläther (4), $C_3H_3O_2 \cdot CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α-β-Dibrompropionsäuremethyläther. Siedet bei 80·3 (corr.) Spec. Gew. = 0·97388 bei 0°. Ausdehnung (14): $Vt = 1 + 0{\cdot}0_2 13589 t + 0{\cdot}0_5 1333 42 t_2 + 0{\cdot}0_7 31235 t_3$. Durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen, durch andauerndes Erwärmen und durch Sonnenlicht in eine feste Modifikation (22) übergeht. Gallertartige, durchsichtige Masse, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, spec. Gew. = 1·2223 bei 15·°6. Bei der Destillation unter 115 Millim. Druck entsteht eine flüssige Modifikation, welche unter 100 Millim. Druck bei 190° siedet. In Alkohol und Aether leicht löslich. Spec. Gew. = 1·140 bei 0°; 1·125 bei 18°. Die feste Modifikation besitzt den grössten Brechungsindex, der normale Methyläther den kleinsten.

Aethyläther (4, 14), $C_3H_3O_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Siedet bei 98·5. Polymerisirt sich bei der Destillation. Spec. Gew. = 0·93928 bei 0°, Ausdehnung: $Vt. = 1 + 0{\cdot}0_2 12414 t + 0{\cdot}0_6 770129 t_2 + 0{\cdot}071671_3$. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110—115° in β-Alanin über (256).

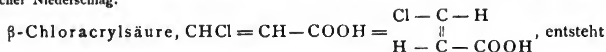
N-Propyläther (14), $C_3H_3O_2 \cdot C_3H_7$. Flüssig. Siedet bei 122·9°, polymerisirt sich beim Destilliren. Spec. Gew. = 0·91996 bei 0°. Ausdehnung: $Vt. = 1 + 0{\cdot}0_2 11584 t + 0{\cdot}0_5 1186 t_2 + 0{\cdot}0_8 65399 t_3$.

Allyläther (4), $C_3H_3O_2 \cdot C_3H_5$. Siedet bei 119—124°.

Chlorakrylsäuren. α-Chlorakrylsäure, $CH_2 = CCl - COOH$ entsteht durch Einwirkung von Baryt (15) oder alkoholischem Kali (16) auf α-β-Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl—CHCl—CO_2H$, und von letzterem auf α-Dichlorpropionsäure (17), CH_3CCl_2COOH. Zur Darstellung (17) werden 20 Grm. α-Dichlorpropionsäure mit 24 Grm. Aetzkali und 200 Cbcm. absoluten Alkohols 4—5 Stunden erhitzt, man fällt das überschüssige Alkali mit Kohlensäure und krystallisirt nach dem Verdunsten des Alkohols den Rückstand mehrfach aus absolutem Alkohol und endlich aus Wasser um. Das Kaliumsalz wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Weisse Nadeln, welche bei 65° schmelzen

und bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind. Vereinigt sich bei 100° mit Salzsäure zu αβ-Dichlorpropionsäure.

Kaliumsalz, $C_3H_2ClO_2K + H_2O$, Nadeln. Bariumsalz, $(C_3H_2ClO_2)_2Ba + 2H_2O$. Blättchen, schwerer löslich, als das Kaliumsalz. Silbersalz, $C_3H_2ClO_2Ag$. Weisser krystallinischer Niederschlag.



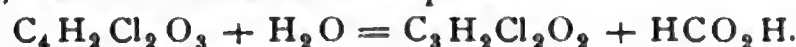
β-Chloracrylsäure, $CHCl = CH - COOH = \begin{matrix} Cl - C - H \\ \Vert \\ H - C - COOH \end{matrix}$, entsteht durch Reduction von Chloralid (18, 222) mit Zink und Salzsäure und durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Propargylsäure (19), $CH \equiv C - COOH$.

Der Aethyläther bildet sich bei der Behandlung des Trichlormilchsäureäthers (20) mit Zink und Salzsäure. Blättchen, welche bei 84—85° schmelzen. Wird weder beim Kochen (21) noch beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt auf 125—130°, zerlegt. Mit HCl entsteht ββ-Dichlorpropionsäure.

Silbersalz, $C_3H_2ClO_2Ag$. Weisse Nadeln.

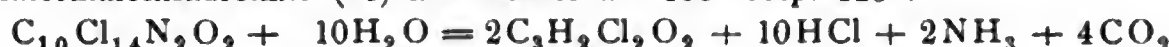
Aethyläther (18), $C_3H_2ClO_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 143—145°.

Dichloracrylsäuren, $C_3H_2Cl_2O_2$ α-β-Chloracrylsäure, $CHCl = CCl - COOH$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf Mucochlorsäure (23), welche Ameisensäure abspaltet:



$$C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + HCO_2H.$$

Sie bildet sich ferner beim Erhitzen von Perchlorpyrocoll-Perchlorid (24) oder Dichlormaleïnsäureimid (24) mit Wasser auf 130° resp. 125°.



$$C_{10}Cl_{14}N_2O_2 + 10H_2O = 2C_3H_2Cl_2O_2 + 10HCl + 2NH_3 + 4CO_2$$



$$C_4Cl_2O_2NH + 2H_2O = C_3Cl_2O_2 + CO_2 + NH_3.$$

Kleine, monokline (25) Prismen, welche 85—86° schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Benzol. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Kohlensäure, Chloracetylen und Malonsäure. Mit Chlor (257) vereinigt sie sich zu Tetrachlorpropionsäure (Schmelzpunkt 76°) mit Bromwasserstoff zu Bromdichlorpropionsäure (Schmp. 75—76).

Salze (23, 24), Kaliumsalz, $C_3HCl_2O_2K$ Nadeln.

Bariumsalz, $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + H_2O$. Rhombische Blättchen.

Calciumsalz, $(C_3HCl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_3HCl_2O_2Ag$. Lange, feine Nadeln.

ββ-Chloracrylsäure (18, 26), $CCl_2 = CH - COOH$. Derselbe entsteht neben β-Chloracrylsäure bei der Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Chloroform in monoklinen Prismen, welche bei 76—77° schmelzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und nicht unzersetzt destillirbar. In Chloroform und Aether leicht, schwer in Wasser löslich. Wird sie auf 120° erhitzt, dann langsam auf 60° abgekühlt und nun plötzlich zum Erstarren gebracht, so entsteht eine bei 63—64° schmelzende Modifikation, welche beim längeren Aufbewahren wieder in die höher schmelzende Säure übergeht. Beim Kochen mit Baryt wird sie in Kohlensäure, Salzsäure und Chloracetylen zerlegt.

Salze. Kaliumsalz, $C_3HCl_2O_2K$, Tafeln.

Bariumsalz, $(C_3HCl_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ und Calciumsalz, $(C_3HCl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$ krystallisiren in Tafeln.

Silbersalz, $C_3HCl_2O_2Ag$. Nadeln. Zinksalz, $(C_3HCl_2O_2)_2Zn + 2H_2O$. Lange Prismen.

Aethyläther, $C_3HCl_2O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 173—175°.

Chlorid, $C_3HCl_2O \cdot Cl$. Farblose, oberhalb 145° siedende Flüssigkeit.

Amid, $C_3HCl_2O \cdot NH_2$. Seideglänzende, bei 112—113° schmelzende Nadeln.

Trichloracrylsäure (17), $CCl_2 = CCl - COOH$, entsteht durch Einwirkung

von Barytwasser auf Bromtrichlorpropionsäure. Rhombische Prismen, welche bei 76° schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen etwa 6 Thle. Säure.

Kaliumsalz, $C_3Cl_3O_2 \cdot K$, zersetzt sich bei 80°.

Bariumsalz, $(C_3Cl_3O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Perlglänzende Nadeln, welche bei 80° wasserfrei werden.

Bromacrylsäuren, $C_3H_3BrO_2$. α-Bromacrylsäure, $CH_2=CBr-COOH$. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von α-α-und α-β-Dibrompropionsäure (28, 29) mit alkoholischem Kali. Ist die Einwirkung des alkoholischen Kalis eine sehr heftige, so entsteht statt der Acrylsäure Acrylcolloïd, $(C_3H_4O_3)^x$, eine gallertartige Masse.

Grosse, monokline (30) Tafeln, welche bei 69—70° schmelzen. Nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Zersetzt sich am Licht unter Abgabe von Bromwasserstoff in einen braunschwarzen Syrup, der in Wasser und Alkalien leicht löslich ist. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure entsteht ein Acrylcolloïd in Gestalt einer porösen Masse. Vereinigt sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu β-β-Dibrompropionsäure.

Salze (28, 29), Ammoniumsalz, $C_3H_2BrO_2 \cdot NH_4$, Blättchen.

Kaliumsalz, $C_3H_2BrO_2 \cdot K$. Dünne, trimetrische (30) Tafeln. In Alkohol löslich, schwer in Wasser.

Natriumsalz, $C_3H_2BrO_2 \cdot Na$. Leicht lösliche Warzen.

Bariumsalz, $(C_3H_2BrO_2)_2Ba + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. In Alkohol und heissem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_3H_2BrO_2)_2Ca + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Blei-, Silber- und Zinksalz krystallisiren wasserfrei.

Aethyläther (28), $C_3H_2BrO_2C_2H_5$. Siedet bei 155—158,5°. Giebt beim Erwärmen unter Verlust von HBr ein Acrylcolloïd.

β-Bromacrylsäure (33), $CHBr=CH-COOH$, $\begin{matrix} Br-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenäther (31) und durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Propargylsäure (32). Farblose Krystallnadeln, welche bei 115 bis 116° schmelzen. Bei der Darstellung aus Propargylsäure entsteht auch eine bei 53° schmelzende Bromacrylsäure (19, 32), vielleicht die geometrisch isomere $\begin{matrix} H-C-Br \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$ der bei 115° schmelzenden Säure.

Dibromacrylsäuren, $C_3H_2Br_2O_2$. α-β-Dibromacrylsäure (34), $CHBr=CBr-COOH$, entsteht durch Einwirkung von Baryt oder von alkoholischem Kali auf $α_2$-β-Tribrompropionsäure (35, 36) oder auf α-$β_2$-Tribrompropionsäure (34) und durch Einwirkung von Barythydrat auf Mucobromsäure. (37) Kleine rhombische Säulen, welche bei 85—86° schmelzen. In Aether, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Benzol und Schwefelkohlenwasserstoff schwer löslich. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 180°, 4·92 Thle. Säure (34). Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Beim Kochen mit Barytwasser (37) entstehen Kohlensäure, Bromacetylen und Malonsäure. Durch Aufnahme von Bromwasserstoff entsteht bei 118° schmelzende Tribrompropionsäure (38).

Salze. Kaliumsalz (36), $C_3HBr_2O_2 \cdot K$. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in langen Nadeln.

Bariumsalz (34, 36) $(C_3HBr_2O_2)_2Ba + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 18° 5·91 Thle. wasserfreies Salz (34, 36).

Calciumsalz, (34, 36) $(C_3HBr_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Lange Nadeln.

Bleisalz, (36, 37) $(C_3HBr_2O_2)_2Pb + H_2O$. Rhombische Krystalle.

β-Dibromacrylsäure, (34) $CBr_2 = CH - COOH$, entsteht beim Kochen von Tribrombernsteinsäure (40) mit Wasser oder durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Brompropargylsäure (39), oder von Brom auf Propargylsäure (19). Schmilzt bei 85—86°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250°. In Aether und Alkohol sehr leicht löslich. 100 Thle. wässriger Lösung (34) enthalten bei 20°, 2·98 resp. 3,56 Thle. Säure.

Bariumsalz, $(C_3HBr_2O_2)_2Ba + 2H_2O$ oder $2\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in kleinen viereckigen Tafeln. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten 11·22 Thle. Salz (34).

Calciumsalz (34, 40), $(C_3HBr_2O_2)Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Farblose Nadeln.

Aethyläther (40), $C_3HBr_2O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet unter geringer Zersetzung bei 212—214°.

Tribromacrylsäure, $CBr_2 = CBr - COOH$, entsteht beim Erwärmen von Tetrabrompropionsäure (41), mit alkoholischem Kali auf 60°, durch Einwirkung von Brom auf Brompropiolsäure (42, 44) und von Bromwasserstoff auf α-β-Dibromacrylsäure (34). Krystalle (43), welche dem monoklinen oder triklinen System angehören und bei 117—118° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 20° 1·35 Thle. Säure. Die Säure bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert und wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nur langsam angegriffen.

Salze. Bariumsalz, $(C_3Br_3O_2)_2Ba + 5H_2O$ (41) oder $3H_2O$ (44). Seideglänzende Nadeln. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 23·65 Thle. wasserfreies Sals. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Tribromäthylen.

Calciumsalz (41), $(C_3Br_3O_2)_2Ca + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Silbersalz (44), $C_3Br_3O_2Ag$. Sechsseitige Tafeln.

Chlorbromacrylsäure, $CBrCl = CH - COOH$ (?) (32, 45). Dieselbe entsteht durch Anlagerung von Salzsäure an Brompropargylsäure (46). Flache Prismen oder Nadeln, welche bei 70° schmelzen. Sublimirt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. 1 Thl. löst sich in 17 Thln. Wasser von 20°. Durch Addition von Brom entsteht Chlortribrompropionsäure (47) (Schmelzpunkt 102—103°), von Chlor Bromtrichlorpropionsäure (27) (Schmp. 83—84°).

Bariumsalz (45), $(C_3HBrClO_2)_2Ba + 2H_2O$. Prismen. In 6·985 Thln. Wasser von 20° löslich.

Calciumsalz, $(C_3HBrClO_2)Ca + 4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln. Silber- und Kaliumsalz sind wasserfrei.

Chlordibromacrylsäuren, $C_3HClBr_2O_2$. α-Chlordibromacrylsäure (48), $CBr_2 = CCl - COOH$, entsteht durch Eintragen von Brompropargylsäure in eine abgekühlte Lösung von Chlorbrom in Chloroform. Trikline Prismen, welche bei 108° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser und Chloroform. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 5·43 Thle. Säure.

Salze. Bariumsalz, $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba + 3H_2O$. Lange, flache Prismen. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 20·5 Thle. Salz.

Calciumsalz, $(C_3ClBr_2O_2)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Kaliumsalz zerfliesslich. Silbersalz käsig.

β-Chlordibromacrylsäure (48), $CBrCl = CBr - COOH$, entsteht aus Chlortribrompropionsäure und Barythydrat. Bei 99° schmelzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten 2·55 Thle. Säure. Durch salpetersaures Silber wird Brom gefällt.

Bariumsalz, $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten 25·5 Thle. Salz, bei 20°. Calciumsalz enthält 4 Mol. H_2O.

Dichlorbromacrylsäuren, $C_3HCl_2BrO_2$. β-Dichlor-α-bromacrylsäure (50), $CCl_2 - CBr - COOH$, entsteht durch Einwirkung von Baryt auf

α-Dibromdichlorpropionsäure. Krystallisirt aus Wasser in schiefen Prismen, welche bei 85° schmelzen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 2·6 Thle Säure.

Bariumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ba + 3H_2O$. Rhombische Tafeln.

Calciumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ca + 4H_2O$. Gezackte Tafeln. Natriumsalz und Silbersalz krystallisiren wasserfrei.

α-β-Dichlor-β-bromacrylsäure (49), CBrCl = CCl — COOH, entsteht durch Einwirkung von Baryt auf β-Dibromdichlorpropionsäure. Perlmutterglänzende, bei 75—78° schmelzende Platten. Sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Wasser. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 4·77 Thle. Säure.

Bariumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ba + 3H_2O$. Prismen.

Calciumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ca + 3H_2O$. Rhombische Platten. Kaliumsalz und Silbersalz krystallisiren wasserfrei.

α-β-Dichlor-β-bromacrylsäure (50), CBrCl = CCl — COOH, entsteht durch Einwirkung von Baryt auf α-β-Dichlordibrompropionsäure, CHBrCl — CBrClCOOH. Schiefe Prismen, welche bei 78—80° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform wenig löslich. Bildet mit Wasser ein bei 0° nicht erstarrendes Oel. 100 Thle. der wässerigen Lösung enthalten bei 20° 6·91 Thle. Säure.

Bariumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ba + 3H_2O$. Rhombische Tafeln.

Calciumsalz, $(C_3Cl_2BrO_2)_2Ca + 4H_2O$. Perlglänzende Nadeln. Kaliumsalz und Silbersalz krystallisiren wasserfrei.

Jodacrylsäure (32), CHJ = CH — COOH, ist in zwei, wahrscheinlich geometrisch isomeren Modificationen bekannt.

a-Jodacrylsäure (32) entsteht durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Propargylsäure. Ziemlich grosse, farblose, vierseitige Prismen mit ausgebildeter Endfläche, welche bei 65° schmelzen. In Wasser und Ligroïn löslich. Geht durch Umkrystallisiren aus letzterem unter nicht aufgeklärten Bedingungen in die b-Säure über.

b-Jodacrylsäure (19, 32) entsteht durch Einwirkung von verdünnter Jodwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung von Propargylsäure. Blättchen, welche bei 140° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Bleisalz ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Dijodacrylsäuren, $C_3HJ_2O_2$. β-Dijodacrylsäure (51), $CJ_2 = CH — CO_2H$ entsteht durch Auflösen von Jodpropargylsäure in wässeriger, rauchender Jodwasserstoffsäure. Krystallisirt aus heissem Wasser in gelblichen Prismen, welche bei 133° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich löslich. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

α-β-Dijodacrylsäure (51), CHJ = CJ — COOH, aus Propargylsäure und Jod dargestellt, krystallisirt in langen, bei 106° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trijodacrylsäure (51), $CJ_2 = CJ — COOH$, entsteht beim Kochen einer ätherischen Lösung von Propargylsäure mit Jod am Rückflusskühler. Grosse, farblose Prismen, welche bei 207° schmelzen und sich am Licht schwach roth färben. Unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Chlorjodacrylsäure (32), $C_2HClJ \cdot COOH$, entsteht durch Einwirkung von Chlorjod auf Propargylsäure. Perlmutterglänzende, strahlenartig gruppirte

Krystalle, welche bei 72° schmelzen. In allen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn.

Chlordijodacrylsäure (32), $CJ_2 = CCl - COOH$ (?). Durch Einwirkung von Chlorgas auf Jodpropargylsäure dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 143° schmelzenden Blättchen. In kaltem Wasser und Ligroïn ziemlich schwer, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Bromjodacrylsäuren (32), $C_2HBrJ \cdot CO_2H$. α-Jod-β-bromacrylsäure (32), $CHBr = CJ - COOH$, entsteht durch Einwirkung von Bromjod auf Propargylsäure. Krystalle, welche bei 71° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, weniger in Ligroïn.

α-Brom-β-jodacrylsäure (32, 51), $CHJ = CBr - COOH$. Durch Auflösen von Jodpropargylsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether.

β-Bromjodacrylsäure (32, 52), $CBrJ = CH - COOH$, entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropargylsäure. Schuppen, welche bei 110° schmelzen. In Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, wenig löslich in Ligroïn und Benzol. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 1·7 Säure.

Bariumsalz, $(C_3HBrJO_2)_2Ba + 2H_2O$. Nadeln oder rechtwinkelige Tafeln. 100 Thle. wässerige Lösungen enthalten bei 20° 13·9 Thle. wasserfreies Salz.

Calciumsalz, $(C_3HBrJO_2)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Tafeln.

Dibromjodacrylacrylsäuren, $C_3HBr_2JO_2$. α-β-Dibrom-β-jodacrylsäure (32), $CBrJ = CBr - COOH$, durch Einwirkung von Brom auf Jodpropargylsäure in Chloroform dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, langen Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Dibromjodacrylsäure (53) unbekannter Constitution. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Bromjod auf die ätherische Lösung von Brompropargylsäure. Monokline, bei 139—140° schmelzende Prismen. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 3·4 Thle. Säure. Geht beim Erhitzen mit Brom in Tribromacrylsäure über.

Bariumsalz, $(C_3Br_2JO_2)_2 \cdot Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Prismen. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 14·42 Thle. Salz.

Calciumsalz, $(C_3Br_2JO_2)_2Ca$. Nadeln. Silbersalz, $C_3Br_2JO_2Ag$. Platten.

Bromdijodacrylsäuren, $C_3HJ_2BrO_2$. α-Brom-β-dijodacrylsäure (51), $CJ_2 = CBr - COOH$, aus Jodpropargylsäure und Chlorjod dargestellt, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 182° schmelzen.

α-β-Dijod-β-bromacrylsäure (54), $CJBr = CJ - COOH$. Durch Einwirkung von Jod auf Brompropargylsäure dargestellt, krystallisirt in flachen, sechsseitigen Tafeln, welche bei 160° schmelzen. Sublimirt. Sehr leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, bei 20° in 48·37 Thle. Wasser löslich.

Bariumsalz, $(C_3BrJ_2O_2)Ba + 4H_2O$. Flache Prismen. Bei 21° in 6·571 Thln. Wasser löslich.

Calciumsalz, $(C_3BrJ_2O_2)_2Ca$. Nadeln. Silbersalz, $C_3BrJ_2O_2Ag$. Rhombische Prismen.

Chlorbromjodacrylsäuren, $C_3ClBrJO_2$. Zwei Isomere, deren Constitution unbekannt ist.

1. Entsteht durch Einwirkung von Chlorjod (53) auf Brompropargylsäure. Monokline Prismen. Schmilzt aus Wasser umkrystallisirt bei 110°, aus Schwefel-

kohlenstoff bei 115—116°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 20° 4·6 Thle. Säure.

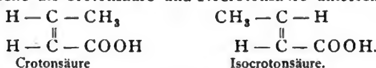
Bariumsalz, $(C_3ClBrJO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. Wasser von 21° löst 21·27 %.

Calciumsalz, $(C_3ClBrJO_2)_2Ca + H_2O$. Nadeln.

2. Entsteht durch Einwirkung von Chlorbrom auf Jodpropargylsäure (32). Glänzende, dem chlorsauren Kali ähnliche Blättchen, welche bei 128—129° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn.

Paracrylsäure (55), $(C_3H_4O_2)_x$, bildet sich beim Kochen einer wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd, und bei mehrstündigem Stehen von Hydracrylsäure mit Brom. Kleine, bei 68—69° schmelzende Krystalle. In Wasser unlöslich, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Giebt mit Jodwasserstoff bei 250° β-Jodpropionsäure. Eine zweite Paracrylsäure entsteht aus α-Chlorpropionsäureäther und alkoholischem Cyankalium bei 130°. Bei 180—182° schmelzende Prismen.

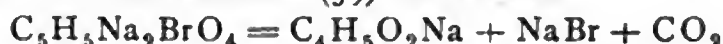
Säuren, $C_4H_6O_2$, Methylacrylsäure, $C_4H_6O_2$, Die α-Methylacrylsäure oder Methacrylsäure, $CH_2=C(CH_3)-COOH$, existirt in einer Modification, die β-Methylacrylsäure (32, 56), $CH(CH_3)=CH-COOH$, in zwei geometrisch isomeren Formen, welche als Crotonsäure und Isocrotonsäure unterschieden werden.



$$\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH. \end{matrix}$$

Crotonsäure Isocrotonsäure.

1. Methacrylsäure, $CH_2=C(CH_3)COOH$. Dieselbe befindet sich in geringer Menge im Römisch-Kamillenöl (57). Sie entsteht beim Kochen von Citra- oder Metabrombrenzweinsäure (59) mit Alkalien:



$$C_5H_5Na_2BrO_4 = C_4H_5O_2Na + NaBr + CO_2$$

und durch Kochen von α-Bromisobuttersäure (60) mit dem 25 fachen Gewicht Wasser. Der Aethylester wird bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxyisobuttersäureäther (58) gebildet.

Zur Darstellung (61, 62) lässt man eine Lösung von Citraconsäureanhydrid in dem $1\frac{1}{2}$ fachen Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure einige Tage stehen, kocht die abfiltrirte Citrabrombrenzweinsäure mit überschüssigem kohlensauren Natrium, säuert mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasserdämpfen. Das mit kohlensaurem Kalk neutralisirte Destillat wird eingedampft, der Rückstand mit einem Gemisch von gleichen Volumen Salzsäure und Wasser übergossen und die abgeschiedene Säure abgehoben.

Lange, glänzende Prismen, welche bei 16° schmelzen. Siedet bei 160·5 (i. D.), wobei ein kleiner Theil polymerisirt wird. Ziemlich löslich in Wasser. Durch Natriumamalgam wird sie in Isobuttersäure übergeführt. Jodwasserstoff und Bromwasserstoff erzeugen Jod- resp. Bromisobuttersäure (63), Brom, Dibromisobuttersäure, $\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBrCOOH$, durch schmelzendes Kali wird Propionsäure gebildet. Die Molekularrefraction ist von BRÜHL (65) bestimmt.

Calciumsalz (59), $(C_4H_5O_2)_2Ca$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz (59), $C_4H_5O_2Ag$. Kleine weisse Krystalle. In kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich.

Polymere Methacrylsäure (63), $(C_4H_6O_2)_x$. Die Säure geht bei langem Aufbewahren von selbst, beim Erhitzen auf 130° rasch in eine polymere Modification über. Auch kalte Salzsäure bewirkt die Umwandlung. Das methacrylsaure Calcium geht ebenfalls beim Aufbewahren z. Thl. in das Salz der polymeren Modification über. Porcellanartige Masse, in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.

In kaltem Wasser quillt sie auf, ohne jedoch völlig gelöst zu werden. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen und ohne Methacrylsäure zu regeneriren Wird von heisser concentrirter Schwefelsäure, von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Auch schmelzendes Kali und Chromsäuregemisch greifen sie nur schwer an. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium weisse, gummiartige Niederschläge. Durch Einwirkung von Kali auf Chlorisobuttersäureäther (64) wird ebentalls eine polymere Methacrylsäure erzeugt.

β-Chlormethacrylsäure, $CHCl=C(CH_3)COOH$, entsteht durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf Trichlorisobuttersäure (66), beim Erhitzen von Citradichlorbrenzweinsäure (67) mit Sodalösung, oder beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von citraconsaurem Natrium.

Lange, glänzende Nadeln, welche bei 59° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig in Wasser löslich.

Salze (68). Kaliumsalz, $C_4H_4ClO_2K + H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Bariumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ba + 4H_2O$. Lange, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Calciumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ca + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Kupfersalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Cu\cdot Cu(OH)_2$. Hellblaues Pulver.

Silbersalz, $C_4H_4ClO_2\cdot Ag$. Flache Nadeln.

Aethyläther, $C_4H_4ClO_2\cdot C_2H_5$. Siedet bei 155—158°.

Dichlormethacrylsäure (66), $C_3H_3Cl_2\cdot COOH$, entsteht beim Kochen von Trichlorisobuttersäure (Siedep. 50°) mit überschüssigem Alkali. Lange, bei 64° schmelzende Nadeln. Siedet bei 211·5°. Sublimirbar. Wirkt blasenziehend. Durch Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure.

Salze (66, 68). Kaliumsalz, $C_4H_3Cl_2O_2K + \frac{1}{2}H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle.

Natriumsalz, $C_4H_3Cl_2O_2Na + H_2O$. Nadeln.

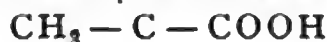
Calciumsalz, $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

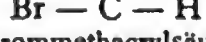
Bleisalz, $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Pb + H_2O$. Bei 100° schmelzende Nadeln.

Kupfersalz, $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Cu$. Intensiv grünes, in kaltem Wasser wenig, noch weniger in heissem lösliches Salz.

Silbersalz, $C_4H_3Cl_2O_2\cdot Ag$. Lange Nadeln.

Brommethacrylsäure, $C_4H_5BrO_2$, existirt in zwei Modificationen (33) wahrscheinlich beide β-Brommethacrylsäuren, welche geometrisch isomer sind.

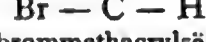




$$CH_3 - C - COOH \quad \| \quad Br - C - H$$

Brommethacrylsäure





$$COOH - C - CH_3 \quad \| \quad Br - C - H$$

Isobrommethacrylsäure.

Brommethacrylsäure entsteht quantitativ bei der Einwirkung von mässig concentrirter Natronlauge auf Dibrombuttersäure (62), $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}\!>\!CBr - COOH$. Citradibrombrenzweinsäure (69, 70, 71) liefert beim Kochen mit Alkalien oder Wasser, Kohlensäure, Bromwasserstoff, Propionaldehyd und Brommethacrylsäure, Mesadibrombrenzweinsäure dieselben Körper und Isobrommethacrylsäure (71).

Lange, glatte, bei 62—63° (71) schmelzende Nadeln, welche nach Buttersäure riechen. Siedet (72) bei 228—230°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Wird durch Natriumamalgam in Isobuttersäure übergeführt. Beim Erhitzen mit Kalilauge (70) auf 160—170° zerfällt sie in Allylen, Kohlensäure, Methan und Essigsäure.

Salze (68). Calciumsalz (71), $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 3H_2O$. Zu Warzen vereinigte Nadeln. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 11° 5·44 Thle. wasserfreies Salz.

Kupfersalz, $(C_4H_4BrO_2)_2Cu + Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag.

Silbersalz, $C_4H_4BrO_2Ag$. Nadeln.

Isobrommethacrylsäure (71), entsteht beim Kochen von Mesodibrombrenzweinsäure mit kohlensaurem Natrium, wie schon erwähnt, neben Brommethacrylsäure. Zur Trennung werden die Calciumsalze dargestellt, von denen das der Isosäure in Wasser am leichtesten löslich ist.

Krystallisirt aus Wasser in glänzenden, durchsichtigen Blättern, welche bei 65—66° schmelzen. In Wasser leichter löslich als die isomere Säure. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Natriumamalgam viel schwerer in Isobuttersäure umgewandelt, als die Brommethacrylsäure.

Calciumsalz, $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 2H_2O$. Glänzende Blätter. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 5° 44·8 Thle. wasserfreies Salz.

Dibrommethacrylsäure (72), $C_4H_4Br_2O_2$, entsteht durch Kochen von Tribrombuttersäure (aus Brommethacrylsäure und Brom bei 100° entstehend) mit Alkalien. Seideglänzende, koffeïnartige Nadeln. Vereinigt sich bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure, welche beim Kochen mit Alkalien

Tribrommethacrylsäure (72), $C_4H_3Br_3O_2$, liefert. Nadeln.

2. Crotonsäure, $\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \Vert \\ H-C-COOH \end{matrix}$. Die Säure findet sich im rohen Holzessig (84). Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Tetrolsäure (216), beim Kochen von Allylcyanid (73) mit Kalilauge, beim Kochen von β-Chlorbuttersäureäther (74) oder α-Brombuttersäurereäther (75) mit alkoholischem Kali, bei der Destillation von β-Oxybuttersäure (80), beim Erhitzen von 1 Mol. Malonsäure (77) und 1 Mol. Essigsäure mit überschüssigem Paraldehyd auf 100°, und durch Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure (78) mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat auf 169—180°. Isocrotonsäure (76) geht bei anhaltendem Erhitzen auf 170—180° in Crotonsäure über. Zur Darstellung wird β-Oxybuttersäure destillirt oder die Säure aus Malonsäure und Paraldehyd dargestellt. (Ausbeute 50 % der Malonsäure).

Die Säure krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in feinen Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure oder aus Petroläther in Prismen. Schmilzt bei 72°, siedet bei 180—181° (185° corr.; 189° i. D.). Molecularbrechungsvermögen (81) = 35·57. Löslich in 12·07 Thln. Wasser (82) von 15°; in 12·47 Thln. Wasser (83) von 19°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Petroläther. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam (172) in der Kälte langsam, beim Kochen nach 5 Stunden in Buttersäure über. Verbindet sich mit Chlor, resp. Brom zu α-β-Dichlorbuttersäure (Schmp. 62·5—63°), oder α-β-Dibrombuttersäure (Schmp. 87°). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure entstehen die betreffenden α-Halogenbuttersäuren neben wenig β-Säuren. Mit Jodwasserstoff entsteht nach MICHAEL und FREER (260) nur β-Jod-Buttersäure. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure wird Chloroxybuttersäure gebildet. Wird durch schmelzendes Kali in Essigsäure zerlegt; Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure, Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure.

Salze (86). Natriumsalz (82), $C_4H_5O_2Na$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Bei 14° in 72·6 Thln. Alkohol von 97 % löslich.

Kaliumsalze, $C_4H_5O_2K$. Zerfliessliche, mikroskopische Krystalle. $C_4H_5O_2K + C_4H_6O_2$ Grosse, durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Platten (85).

Bariumsalz (79), $(C_4H_5O_2)_2Ba$. Blättchen. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Calciumsalz (79), $(C_4H_5O_2)_2Ca$. In kaltem Wasser sehr leicht, in heissem weniger lösliche Krystalle.

Zinksalz (87), $(C_4H_5O_2)_2Zn \cdot + 2H_2O$. Krystalle. Bleisalz. Nadeln. Silbersalz. Käsiger Niederschlag.

Methyläther (88), $C_4H_5O_2 \cdot CH_3$. Siedet bei 120·7. Spec. Gew. = 0·9806 bei 4°.

Aethyläther (84), $C_4H_5O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 142—143°. Molekularbrechungsvermögen = 50·45 (81). Kritische Temperatur (89): 326·0.

Chlorid (90), aus crotonsaurem Natrium mit Phosphoroxychlorid dargestellt, siedet bei 123—128°.

Amid, $C_4H_5O_2 \cdot NH_2$. Wird Crotonsäurechlorid, oder der Aethyläther mit Ammoniak behandelt, so entsteht ein in Wasser leicht löslicher Syrup (79). Beim Stehen von Chlorbutyrimidoäthyläther an der Luft entsteht eine bei 145 bis 152° schmelzende Verbindung, welche die Zusammensetzung des Amids besitzt.

Chlorcrotonsäuren, $C_4H_5ClO_2$. α-Chlorcrotonsäure,

$$\begin{matrix} H - C - CH_3 \\ \| \\ Cl - C - COOH \end{matrix}$$

. Dieselbe entsteht, neben α-Isocrotonsäure, beim Behandeln von flüssiger Iso-α-β-Dichlorbuttersäure (91) (aus Isocrotonsäure und Chlor dargestellt) mit 10§ Natronlauge ($2\frac{1}{2}$ Mol. NaOH), bei der Destillation von Dichlorbuttersäure (93) (aus Crotonsäure dargestellt), bei der Behandlung von Trichlorbuttersäure mit Zink und Salzsäure (94) oder Zinkstaub (95) und Wasser. Der Aethyläther wird beim Behandeln des Butyrchlorals (96) mit alkoholischem Cyankalium gebildet.

Glänzende Nadeln, welche bei 99·2° schmelzen (91). Siedet bei 212°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als α-Chlorisocrotonsäure. Der Dampf riecht der Benzoësäure ähnlich. 100 Thle. wässerige Lösung (97) enthalten bei 12·5°, 1·97 Thle. Säure. Durch Einwirkung von concentrirtem wässerigen Kali bei 190—220° entstehen im wesentlichen Essigsäure und Oxalsäure (92). Natriumamalgam erzeugt Crotonsäure; mit Chlor entsteht α, α, β-Trichlorbuttersäure (259) (Schmp. 59—60°).

Salze (95), Ammoniumsalz, $C_4H_4ClO_2 \cdot NH_4$. Sechsseitige Tafeln.

Kaliumsalz (91), $C_4H_4ClO_2 \cdot K$. Perlmutterglänzende, in absolutem Alkohol schwer lösliche Tafeln. 1 Thl. ist bei 16·5° in 736·4 Thln. absolutem Alkohol löslich.

Bariumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$, Calciumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2$, und

Bleisalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Pb + H_2O$, krystallisiren in Blättchen.

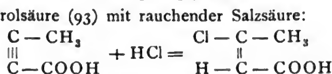
Kupfersalze, $(C_4H_4ClO_2)_2Cu$. Nadeln. $(C_4H_4ClO_2)_2Cu + Cu(OH)_2$. Amorphes, hellblaues Pulver. Silbersalz, $C_4H_4ClO_2 \cdot Ag$. Nadeln.

Methyläther (88), $C_4H_4ClO_2 \cdot CH_3$. Siedet bei 160·8°. Spec. Gew. = 1·0933 bei 4°

Aethyläther, $C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 176° (95), resp. 176—178° (96).

Chlorid (95), $C_4H_4ClO_2 \cdot Cl$. Siedet bei 142°. Liefert mit wässerigem Ammoniak das Amid $C_4H_4ClO_2 \cdot NH_2$. Entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in eine absolut alkoholische Lösung von Butylchloralcyanhydrat (98). Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 107° und 112° angegeben wird. Siedet bei 230—240°.

β-Chlorcrotonsäure,
$$\begin{matrix} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix}$$
. Dieselbe entsteht durch Behandlung von Tetrolsäure (93) mit rauchender Salzsäure:



$$\begin{matrix} C - CH_3 \\ ||| \\ C - COOH \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} Cl - C - CH_3 \\ \| \\ H - C - COOH \end{matrix}$$

β-Chlorcrotonsäurechlorid entsteht neben jenem der β-Chlorisocrotonsäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester (99). Bei der Destillation des Gemenges mit Wasser geht zuerst die leichter flüchtige Chlorisocrotonsäure, dann die Clorcrotonsäure über.

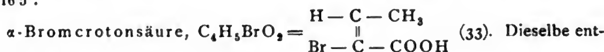
Farblose, monokline (93) Nadeln oder Säulen, welche bei 94—94·5° schmelzen. Siedet bei 206—211°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 35·2 Thln. (99). bei 12·5° in 44·4 Thln. Wasser (97). Durch Natriumamalgam wird sie in Crotonsäure übergeführt (93). Wird bei 20stündigem Erhitzen auf 160° in β-Chlorisocrotonsäure umgewandelt. Mit verdünnter (etwa 6·6%) Kalilauge zerfällt sie bereits bei 70—80 in Salzsäure und Tetrolsäure (92). Mit 40proc. Kalilauge entsteht Aceton (92).

Salze (99). Natriumsalz, $C_4H_4ClO_2Na + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, dünne, blätterige Krystalle, ungemein löslich in Wasser.

Bariumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$. Dicke, rhombische Octaëder 1 Thl. in 2·2 Thln. Wasser von 18° löslich.

Kupfersalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Cu + H_2O$. Kleine blaue Krystalle. Silbersalz. Feinkrystallinischer Niederschlag.

Methyläther (99), $C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 184° (corr.). Spec. Gew. = 1·111 bei 16·5°.


α-Bromcrotonsäure, $C_4H_5BrO_2 = \begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \parallel \\ Br-C-COOH \end{matrix}$ (33). Dieselbe entsteht neben α-Bromisocrotonsäure durch Behandlung von Iso-αβ-Dibrombuttersäure (100) (aus Isocrotonsäure und Brom dargestellt) mit Natronlauge in der Kälte, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrombuttersäure (101) (aus Buttersäure und Brom dargestellt), durch Erhitzen derselben Säure mit Wasser (102) auf 110—120°, sowie durch Kochen mit Baryt oder kohlensaurem Silber (102), durch Behandlung von α-β-Dibrombuttersäure (102) (aus Crotonsäure) mit alkoholischem Kali und durch Einwirkung von Brom auf β-Methyläthyltricarbonsäure (103). α-Bromisocrotonsäure (Schmp. 92°), geht durch 15stündiges Erhitzen im Rohr auf 130—140° glatt in α-Bromcrotonsäure (117) über.

Lange, bei 106·5—107° schmelzende Nadeln. Nicht unzersetzt destillirbar. In kaltem Wasser ziemlich löslich, leicht in heissem und Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung von Brom auf die Schwefelkohlenstofflösung entsteht bei 114° schmelzende Tribrombuttersäure (117, 259). Durch Natriumamalgam wird feste Crotonsäure (117) gebildet.

Kaliumsalz (100, 127), $C_4H_4BrO_2K$. Perlmutterglänzende Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 19° in 496·7 Thln., bei 21° in 493·4 Thln, Alkohol von 99½%.

Bariumsalz (119), $(C_4H_4BrO_2)_2Ba + 2H_2O$. Platten.

Silbersalz (119), $C_4H_4BrO_2Ag$. Lichtempfindliche Nadeln.

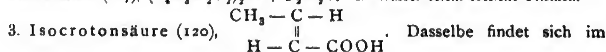
β-Bromcrotonsäure (119) entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tetrolsäure. Platte Nadeln oder Blätter, welche bei 94·5—95° schmelzen. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Essigäther und Essigsäure. In kaltem Petroläther wenig, leichter in heissem löslich.

Bariumsalz, $(C_4H_4BrO_2)_2Ba + H_2O$. Trikline Platten.

Silbersalz, $C_4H_4BrO_2Ag$. Weisses, amorphes, lichtempfindliches Pulver.

α-β-Dibromcrotonsäure, $CH_3CBr = CBr - CO_2H$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure (118) und durch Behandlung von Tribrombuttersäure (117) (Schmp. 115—116°) mit alkoholischem Kali in der Kälte. Farblose, prismatische Nadeln, welche bei 94° (95—97°) (118) schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Ligroin, wenig in kaltem und in Wasser.

Bariumsalz (117), $(C_4H_3Br_2O_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Prismen.


3. Isocrotonsäure (120), $\begin{matrix} CH_3-C-H \\ \parallel \\ H-C-COOH \end{matrix}$. Dasselbe findet sich im

rohen Holzessig (84). Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β-Chlorisocrotonsäure (120). Farblose, ölige Flüssigkeit, deren Geruch an Buttersäure erinnert und welche bei —15° nicht fest wird. Siedet bei 171·9° (corr.); lässt sich im luftleeren Raum ohne Umwandlung destilliren (260). Spec. Gew. = 1·018 bei 25°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° geht sie in Crotonsäure über. Dieselbe Umwandlung erleidet sie bei Gegenwart von nur wenig Chlorwasserstoff (121) bei 100°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Essigsäure. Durch Einwirkung von Chlor auf die Schwefelkohlenstofflösung entsteht neben αβ-Isodichlorbuttersäure (Schmp. 62·5—63°) flüssige α-β-Isodichlorbuttersäure (91). Brom wirkt unter Bildung analoger Bromderivate (100). Natriumamalgam ist ohne Einwirkung auf Isocrotonsäure; mit JH entsteht β-Jodbuttersäure (260).

Salze (120). Bariumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Calciumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Bleisalz, $(C_4H_5O_2)_2Pb + H_2O$. Feine, bei 68° schmelzende Nadeln.

Silbersalz, $C_4H_5O_2Ag$. Weisser Niederschlag.

Aethyläther, $C_4H_5O_2 \cdot C_2H_5$. Flüssig. Siedet bei 136° (corr.). Spec. Gew. = 0·927 bei 19°.

Chlorisocrotonsäuren, $C_4H_5ClO_2$ (91, 122), α-Chlorisocrotonsäure,

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ Cl - C - COOH \end{array}$$

. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Natronlauge auf die bei 62·5—63° schmelzende Dichlorbuttersäure (aus Crotonsäure dargestellt) in der Kälte. In der Wärme entsteht auch α-Chlorcrotonsäure. Nadeln, welche bei 66·2—66·5° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Natriumamalgam entsteht neben wenig Buttersäure und Crotonsäure als Hauptprodukt Isocrotonsäure. Geht durch Erhitzen (117) auf 150—160° in die bei 99·2 (97° MICHAEL) schmelzende α-Chlorcrotonsäure über. Bildet mit Chlor ααβ-Trichlorbuttersäure (259) (Schmp. 111°).

Kaliumsalz, $C_4H_4ClO_2 \cdot K$. Nadeln, sehr leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol löslich. Ein Theil löst sich bei 16·5° in 22 Thln. absolutem Alkohol.

β-Chlorisocrotonsäure (123),

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - Cl \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

. Das Chlorid entsteht neben β-Chlorcrotonsäurechlorid, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester. Durch 20stündiges Erhitzen auf 150—160° geht β-Chlorcrotonsäure in β-Chlorisocrotonsäure über.

Krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche, welche bei 59·5° schmelzen. Siedet bei 194·8° (corr.). Sublimirt bei Zimmertemperatur und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. 97 Thle. Wasser lösen bei 7° 1 Thl. Säure. Durch verdünnte Kalilauge wird sie erst bei 120—130° in Chlorwasserstoff und Tetrolsäure (92) zerlegt.

Salze (123). Kaliumsalz, $C_4H_4ClO_2K + H_2O$. Rhombische Tafeln oder Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_4H_4ClO_2NH_4 \cdot C_4H_5ClO_2 + H_2O$. Krystallinische Krusten.

Natriumsalz, $C_4H_4ClO_2Na + 4\frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Krystalle.

Bariumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ba + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche, vierseitige Prismen.

Calciumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Ca + 3H_2O$. Tetragonale Prismen. Leicht in Wasser löslich.

Magnesiumsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Mg + 5H_2O$. Monokline Tafeln.

Bleisalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Pb + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Cobalt- und Nickelsalz, $(C_4H_4ClO_2)_2Co$. — $(C_4H_4ClO_2)_2Ni + 6H_2O$, krystallisiren in rhombischen Tafeln.

Silbersalz, $C_4H_4ClO_2Ag$. In kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Mangan-, Zink-, Thallium- und Kupfersalz sind ebenfalls krystallinisch.

Aethyläther, $C_4H_4ClO_2\cdot C_2H_5$. Farblose Flüssigkeit, welche bei 161·4° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 1·113 bei 15°. Giebt durch successives Kochen mit alkoholischem Cyankalium und Kali Tricarballylsäure.

Methyläther, $C_4H_4ClO_2\cdot CH_3$. Farblose, bei 142·4° (corr.) siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·143 bei 15°.

Propyläther (258). $C_4H_4ClO_2\cdot C_3H_7$. Siedet bei 275—277°. Spec. Gew. = 1·053.

Isobutyläther (258), $C_4H_4ClO_2\cdot C_4H_9$. Siedet bei 187°. Spec. Gew. = 1·036.

α-Bromisocrotonsäure, $\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ Br-C-COOH \end{array}$. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder von verdünnter Natronlauge auf α-β-Dibrombuttersäure (124, 125) (aus Crotonsäure). Neben geringen Mengen von α-Bromcrotonsäure entsteht sie aus der gewöhnlichen Dibrombuttersäure (102). Sie bildet sich ferner neben der α-Bromcrotonsäure bei der Behandlung von Iso-α-β-Dibrombuttersäure (100) (aus Isocrotonsäure) mit kalter Natronlauge.

Lange Nadeln, welche bei 92° schmelzen. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie wird durch Natriumamalgam in neutraler Lösung vollständig in Crotonsäure (117, 126) übergeführt. In wässeriger, gekühlter Lösung entsteht auch Isocrotonsäure (126), deren Menge bei der Reduction in saurer Lösung zunimmt. Mit Brom entsteht ααβ-Tribrombuttersäure (259) (Schmp. 114°).

Kaliumsalz (100, 102, 127), $C_4H_4BrO_2\cdot K$. Silberglänzende, flache Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 21° in 10·8; bei 22° in 10·4 Thln. Alkohol von 99½ %.

Bariumsalz, $(C_4H_4BrO_2)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche Tafeln.

Silbersalz (119), $C_4H_4BrO_2Ag$. Lichtbrechende Nadeln.

Vinylessigsäure, $CH_2=CH-CH_2COOH$ [Fittig (161) oder Trimethylencarbonsäure, $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>CH-COOH$ [Perkin (163)]. Diese Säure, deren Constitution noch zweifelhaft ist, entsteht beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure. Krystalle, welche bei 18—19° schmelzen. Siedet bei 180—181° (160) resp. 188—190° (162). Sehr flüchtig. Brom wirkt auf die Schwefelkohlenstofflösung (160) der Säure in der Kälte nicht ein. Beim Erhitzen wird Brom unter Bromwasserstoffentwicklung (162) aufgenommen.

Bariumsalz (160), $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Leicht lösliche Krystalle.

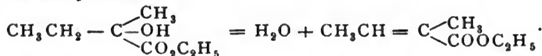
Calciumsalz (160), $(C_4H_5O_2)_2Ca + 6H_2O$. Nadeln. Leicht löslich.

Silbersalz (160, 162), $C_4H_5O_2Ag$. Amorpher, lichtbeständiger Niederschlag.

Aethyläther (164), $C_4H_5O_2\cdot C_2H_5$. Siedet bei 133—134°. Wird beim Kochen von Brom schwer angegriffen.

Säuren, $C_5H_8O_2$. α-Methylcrotonsäure, Tiglinsäure, $CH_3-CH = C\!<\!\begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{array}$ (128). Dieselbe findet sich als Glycerinäther (105) im Crotonöl. Im Römisch-Kamillenöl (128) sind nach neueren Untersuchungen nur die Aether der Angelicasäure vorhanden. Die Säure entsteht durch 40stündiges Kochen von Angelicasäure (106, 107), durch Destillation von α-Methyl-β-Oxybuttersäure (108), $CH_3CH(OH)CH(CH_3)COOH$ (aus Methylacetessigäther dargestellt (128)], oder durch Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff-

säure (109) und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dibromangelicasäure (110). Der Aethyläther entsteht beim Behandeln von Aethomethoxalsäureäther (111) mit Phosphortrichlorid:



$$CH_3CH_2 - C\begin{cases}CH_3\\OH\\CO_2C_2H_5\end{cases} = H_2O + CH_3CH = C\begin{cases}CH_3\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

Cevadin (112), $C_{32}H_{49}NO_9$, wird durch Alkalien in α-Methylcrotonsäure und Cevin gespalten.

Zur Darstellung (128) wird am besten Methylacetessigester mit Natriumamalgam reducirt und die Oxysäure durch Destillation zerlegt.

Trikline (113) Tafeln oder Säulen, welche bei 64 5° schmelzen (107) und nach Benzoësäure riechen. Siedet bei 198·5° (107) (i. D.). In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether etc. Mit Wasserdampf flüchtig. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160° entsteht Methyläthylessigsäure (114). Rauchende Jodwasserstoffsäure bildet schon bei 80° Jodmethyläthylessigsäure (114) (Schmp. 186·5°). Mit Bromwasserstoff oder mit Brom entsteht Brommethyläthylessigsäure (Schmp. 66—66·5°) oder Dibrommethyläthylessigsäure (115, 128) (Schmp. 86—87°). Durch schmelzendes Kali (114) wird sie in Propionsäure und Essigsäure zerlegt. Bei der Oxydation (116, 129) mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und etwas Propionaldehyd.

Salze (107), Kaliumsalz, $C_5H_7O_2 \cdot K$. Kleine Krystallnadeln

Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$. Prismen. 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 16° 15·6; bei 17·5° 15·7 Thle. wasserfreies Salz. Wird über Schwefelsäure wasserfrei.

Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$. Blätter, 100 Thle. wässerige Lösung enthalten bei 14° 6·18; bei 17° 6·05 Thle. wasserfreies Salz. In siedendem Wasser viel leichter löslich.

Silbersalz. $C_5H_7O_2 \cdot Ag$. Kleine, federartige Krystalle.

Aethyläther, $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 156° (105) (corr.); 152 (i. D.) (116). Spec. Gew. = 0·9425 bei 0° (116), 0.926 bei 21° (105).

α-Methyl-β-chlorcrotonsäure, $CH_3 - CCl = C\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$. Das Chlorid entsteht, neben Mono- und Dichlormethylacetessigäther, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylacetessigester (130, 132, 133) und wird durch Behandlung mit Wasser in die Säure übergeführt. Dichloradipinsäure (131), $\begin{matrix}CH_3CClCO_2H\\|\\CH_3CClCO_2H\end{matrix}$, zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Kohlensäure, Salzsäure und Methylchlorcrotonsäure. Dichloradipinsaures Silber (191) liefert die Säure beim Erhitzen mit Wasser, neben Chlorsilber und Kohlensäure.

Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Nadeln, welche bei 69·5° schmelzen. Siedet (134) bei 209—210°. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Sie wird von Natriumamalgam (130) nicht verändert. Beim Erhitzen mit 58 ⅔ Kalilösung auf 160° entstehen Kohlensäure und Methyläthylketon (92, 133).

Natriumalkoholat liefert eine Aethersäure. Die Aether (133) der Methylchlorcrotonsäure werden durch Natriumalkoholate ebenfalls in Aether von Aethersäuren übergeführt.

Salze (130). Natriumsalz, $C_5H_6ClO_2Na$. Zerfliessliche Krystallmasse.

Bariumsalz, $(C_5H_6ClO_2)_2Ba$. Hygroskopische, undeutlich krystallinische Masse.

Silbersalz, $C_5H_6ClO_2Ag$. Wenig lichtempfindlicher Niederschlag.

Magnesiumsalz (92), $(C_5H_6ClO_2)_2Mg + 2H_2O$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche undeutliche Krystalle.

Zinksalz (92), $(C_5H_6ClO_2)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Kupfersalz (133), $(C_5H_6ClO_2)_2Cu$ Grünes Pulver.

Aether (133). Methyläther, $C_5H_6ClO_2 \cdot CH_3$. Farblose Flüssigkeit, welche bei 158·5° (corr.) siedet. Spec. Gew. = 1·131 bei 15°.

Aethyläther, $C_5H_6ClO_2 \cdot C_2H_5$, siedet bei 171—172°.

Propyläther, $C_5H_6ClO_2 \cdot C_3H_7$, siedet bei 189—190°.

Isobutyläther, $C_5H_6ClO_2 \cdot C_4H_9$, siedet bei 201—202°.

α-Methylisocrotonsäure, Angelikasäure, $\begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ CH_3 - C - COOH \end{array}$ (128).

Dieselbe findet sich neben Rohrzucker und Hydrocarotin in der Wurzel von Angelica Archangelica (135). Ihr Isobutyl- und Amyläther finden sich im Römisch-Kamillenöl (104, 128).

Zur Darstellung (128), werden 100 Grm. Römisch-Kamillenöl mit einer Lösung von 51 Grm. Aetzkali in gleicher Wassermenge bis zum Entstehen eines steifen Krystallbreis geschüttelt. Nach eintägigem Kochen wird mit wenig Wasser umgeschüttelt, die frei gewordenen Alkohole abgehoben, die wässerige Lösung mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das bald erstarrende Oel zwischen Filtrirpapier gepresst, der Rückstand destillirt und das bei 185° übergehende aus wenig Aether umkrystallisirt. Ausbeute 15 § vom Kamillenöl.

Monokline Säulen (136), welche bei 45—45·5° schmelzen (107). Siedet bei 185° (i. D.) (107). Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Durch anhaltendes Kochen und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° geht sie in α-Methylcrotonsäure über. Durch Oxydation (116, 129) mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Propionaldehyd resp. Propionsäure neben wenig Acetaldehyd. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure nebst Propionsäure gebildet. Brom- und Jodwasserstoff erzeugen Brommethyläthylessigsäure (115) (Schmp. 66—66·5°) resp. Jodmethyläthylessigsäure (Schmp. 46°). Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff entsteht bei 64° schmelzende Dibrommethyläthylessigsäure (128). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 180—200° entsteht Methyläthylessigsäure (110, 137). Unterchlorige Säure (220) erzeugt die bei 75° schmelzende β-Chlor-α-methyl-α-oxybuttersäure, $CH_3CHClC(OH)(CH_3)COOH$, neben einer bei 105° schmelzenden Chloroxyvaleriansäure.

Salze (107). Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser leicht lösliche, krystallinische Masse.

Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Nadeln. Die kalte concentrirte Lösung erstarrt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 60—70° zu einem Krystallbrei, welcher sich in der Kälte wieder löst. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 17·5 23 Thle. wasserfreies Salz.

Silbersalz, $C_5H_7O_2Ag$, Kleine Krystalle.

Aethyläther (116), $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 141·5°. Spec. Gew. = 0·9347 bei 0°.

Isobutyläther (104), $C_5H_7O_2 \cdot C_4H_9$. Siedet bei 177—177·5°.

Isoamyläther (104), $C_5H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$. Siedet bei 200—201°.

Monochlorangelicasäure (167), $C_5H_7ClO_2$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung von sogen. Dichlorangelicasäure und liefert beim Verseifen die bei 103—104° schmelzende Säure.

Dichlorangelicasäure (167)? $C_5H_6Cl_2O_2$. Das Chlorid entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorangelactinsäure, $C_5H_7ClO_3$. Oel. Natriumsalz ist krystallinisch, Bariumsalz harzig.

Allylessigsäure, $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$, entsteht durch Destillation der Allylmalonsäure (139), welche dabei in Kohlensäure und Allylessigsäure zerfällt. Ihr Aethyläther entsteht beim Erhitzen von Allylacetessig-

säureäthylester (138) mit trockenem Natriumalkoholat auf 150—160°. Zur Darstellung (140) wird der Allylessigsäureäthylester mit wässerigem Kali verseift. Flüssigkeit, welche bei —18° nicht erstarrt. Siedet bei 187—189° (i. D.). In Wasser nicht unerheblich löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Natriumamalgam (140) ist ohne Einwirkung auf die Säure. Vereinigt sich mit Bromwasserstoff zu flüssiger Bromnormalvaleriansäure (140), mit Brom zu Dibromvaleriansäure (140) (Schmp. 57—58°). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Bernsteinsäure. Die magnetische Circularpolarisation ist von PERKIN bestimmt.

Salze (138). Die Alkalisalze werden durch Eisenoxydulsalze nicht gefällt. (Unterschied von Angelicasäure).

Kaliumsalz, $C_5H_7O_2K$. Zerfliessliche Schuppen.

Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$. Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Silbersalz (140), $C_5H_7O_2Ag$. Nadeln aus heissem Wasser.

Aethyläther, $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 142—144°.

Dimethylacrylsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - COOH$. Dieselbe entsteht durch Destillation von β-Oxyisobutylameisensäure (β-Dimethyläthylenmilchsäure), $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CH_2COOH \end{matrix}$ mit verdünnter Schwefelsäure (1:20) und neben anderen Säuren und Produkten durch Einwirkung von Natriumisobutylat (144, 147), auf Jodoform. Der Aether entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf β-Oxyisobutylameisensäure und neben Aethylisoxyvaleriansäureäther, bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bromisovaleriansäureäther.

Lange Nadeln oder Prismen, dem monosymmetrischen System angehörend, welche bei 69·5—70° schmelzen. Siedet bei 194—195°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch Einwirkung von Brom entsteht ein Dibromid (143), welches bei 105—106° schmilzt und bei 76° erstarrt (107—108°—resp. 97° nach GORBOW und KESSLER).

Salze (143). Bariumsalz (142), $(C_5H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$. Zu Warzen gruppirte Nadeln.

Kupfersalz (148), $(C_5H_7O_2)_2Cu + 2H_2O$. Bläulich grüne, trimetrische Tafeln.

Silbersalz (143), $C_5H_7O_2Ag$. Prismen, wie Blatttheile eines Farrenkrautes gruppirt.

Propylidenessigsäure, $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$. Dieselbe entsteht neben Propylidendiessigsäure (149) bei 36stündigem Kochen von gleichen Theilen Malonsäure, Propionaldehyd und Eisessig auf dem Wasserbade. Pentachlorbutencarbonsäure (150), $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$, wird durch Natriumamalgam in Propylidenessigsäure übergeführt.

Farblose Flüssigkeit, welche bei —15° nicht erstarrt. Siedet bei 195—196°; unter 757 Millim. Druck bei 194°. Spec. Gew. = 0·9878 bei 16°/4°; 0·9922 bei 15°. Durch Brom entsteht ein flüssiges Bromid.

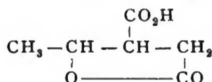
Salze (150), Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba$. Fettglänzende Blättchen. In Alkohol und Aether leicht löslich. Schmp. 270°.

Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Warzen oder Krusten.

Silbersalz, $C_5H_7O_2Ag$. Krystallinisch. In viel heissem Wasser löslich.

Kupfersalz, Krystallinisch. Schmp. 91°. Bei 170—180° Abscheidung von Cu.

Aethylidenpropionsäure (250), $CH_3-CH=CH-CH_2-CO_2H$. Die Säure entsteht neben Valerolacton, Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure, bei der trockenen Destillation von Methylparaconsäure,



Farbloses Oel, welches bei 198—190° siedet und bei — 15° nicht erstarrt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in der 10—12fachen Menge Wasser und daraus durch Kochsalz fällbar. Mit Bromwasserstoff entsteht γ-Bromvaleriansäure, $CH_3 - CHBr - CH_2 - CH_2 - CO_2H$; mit Brom Dibromvaleriansäure, $CH_3 - CHBr - CHBr - CH_2CO_2H$.

Bariumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ba$. Glänzende zu Büscheln vereinigte Nädelchen.

Calciumsalz, $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$. Voluminöse Blättchen. Auch in Alkohol leicht löslich.

Silbersalz, $C_5H_7O_2Ag$. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen.

Tetramethylencarbonsäure (165), $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{smallmatrix}CH - COOH$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von Tetramethylendicarbonsäure auf 210°.

Flüssigkeit, welche bei 193—195° siedet. In Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Calciumsalz, $(C_5H_7O)_2Ca$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Bei der Destillation des Salzes mit Aetzkalk entstehen Acetylen und Ditetramethylenketon (166) neben einem bei 136 bis 137° siedendem Oel, C_5H_8O.

Silbersalz, $C_5H_7O_2 \cdot Ag$. Weisser Niederschlag.

Säuren, $C_6H_{10}O_2$.

α-Methyl-β-Aethylacrylsäure (151, 152), $C_2H_5 - CH = C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, entsteht neben verschiedenen anderen Säuren bei der Oxydation von Methyläthylacroleïn mittelst Sauerstoff oder Chromsäuregemisch.

Grosse, farblose, monokline Prismen, welche bei 24·4° schmelzen. Siedet bei 213° (corr.) unter 750 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·9812 bei 25°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Liefert bei der Reduction Methylpropylessigsäure. Mit Brom entsteht bei 97·6° schmelzende Dibromcapronsäure.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln oder Prismen.

Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$. Nadeln oder Blättchen.

α-Aethylcrotonsäure, $CH_3 - CH = C\begin{smallmatrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$. Dieselbe entsteht aus Diäthoxalsäureäthyläther (153, 154) und Phosphortrichlorid und durch Destillation von α-Aethyl-β-Oxybuttersäure (155), $CH_3CH(OH)CH(C_2H_5)COOH$.

Vierseitige, schiefwinkelige Prismen, welche bei 39·5° (41°) schmelzen und bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren. Siedet bei 209° (i. D.). Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit Bromwasserstoff entsteht ein bei 25° schmelzendes, mit 2 At. Brom ein bei 80·5° schmelzendes Additionsprodukt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Kohlensäure und Essigsäure. Durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat wird die bei 95—96° schmelzende Säure (157) $CH_3CH(OH)C(OH)\begin{smallmatrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$ gebildet.

Bei der trockenen Destillation von Diäthylglycolsäure (156) entsteht eine isomere Aethylcrotonsäure, welche bei 198° siedet und bei —18° flüssig bleibt. Durch rauchende Bromwasserstoffsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit Kalihydrat geht sie in feste, bei 42° schmelzende Aethylcrotonsäure über.

Salze (153, 155). Bleisalz, $(C_6H_9O_2)_2Pb + H_2O$. Krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln.

Kupfersalz, $(C_6H_9O_2)_2Cu$. Krystallinisch. Durch Einwirkung von Alkohol entsteht ein basisches Salz.

Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$. Blättchen.

α-Aethyl-β-Chlorcrotonsäure (158, 159), $CH_3 - CCl = C\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ COOH \end{smallmatrix}$, wird analog der α-Methyl-β-Chlorcrotonsäure aus Aethylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellt.

Farblose Nadeln, von unangehm scharfem Geruch. Schmilzt bei 49·5°: siedet bei 215°. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. 1 Thl. ist in 500 Thln. Wasser von 1°; in 300 Thln. Wasser von 12° löslich.

Salze. Natriumsalz, $C_6H_8ClO_2Na$. Undeutlich, krystallinische Masse.

Bariumsalz, $(C_6H_8ClO_2)_2Ba$. Amorph.

Calciumsalz, $(C_6H_8ClO_2)_2Ca + 2H_2O$. Farblose Prismen.

Magnesiumsalz, $(C_6H_8ClO_2)_2Mg + 2H_2O$. Tafeln. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Zinksalz, $(C_6H_8ClO_2)_2Zn + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Silbersalz, $C_6H_8ClO_2Ag$ und Kupfersalz, $(C_6H_8ClO_2)_2Cu$. Weisser resp. apfelgrüner Niederschlag.

Methyläther, $C_6H_8ClO_2 \cdot CH_3$. Siedet bei 166—167°. Spec. Gew. = 1·087 bei 15°.

Aethyläther, $C_6H_8ClO_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 182—183°.

Propyläther, $C_6H_8ClO_2 \cdot C_3H_7$. Siedet bei 197—198°. Spec. Gew. = 1.107 bei 15°.

Isobutyläther, $C_6H_8ClO_2 \cdot C_4H_9$. Siedet bei 207—208°. Spec. Gew. = 1·107 bei 15°.

Hydrosorbinsäure, $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CO_2H$ (173, 251) [Constitution vergl. MENSCHUTKIN (174)]. Die Säure entsteht durch Behandlung von Sorbinsäure (175), $C_6H_8O_2$, mit Natriumamalgam und durch trockene Destillation von Aethylparaconsäure (251).

Farblose, in Eis nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 208° (i. D.) siedet (176). Bei längerem Kochen der Säure steigt der Siedepunkt. Spec. Gew. = 0·969. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Mit rauchender Brom- resp. Jodwasserstoffsäure entsteht Brom- resp. Jodcapronsäure; mit Brom Dibromcapronsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Buttersäure und Essigsäure gebildet. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das isomere Caprolacton.

Salze (175, 251). Bariumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ba$. Leicht lösliche, oberhalb 265° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser (251) leichter, als in heissem löslich. 100 Thle. der wässerigen Lösung des Calciumsalzes aus Sorbinsäure enthalten bei 19° 7·83 Thle. Salz, desjenigen aus Aethylparaconsäure 8·49 Thle. Salz.

Aethyläther, $C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$. Farblose, bei 166—167° siedende Flüssigkeit.

Dibromhydrosorbinsäure (178), $C_6H_8Br_2O_2$, aus Sorbinsäure und Brom dargestellt, krystallisirt in Blättern, welche bei 94—95° schmelzen.

Isohydrosorbinsäure (179), $C_6H_{10}O_2$, entsteht neben dem Lacton der Oxycapronsäure beim Kochen von Bromcapronsäure (aus Bromwasserstoff und Hydrosorbinsäure dargestellt) mit Wasser.

Flüssigkeit, welche bei 208—210° (i. D.) siedet, bei —12° erstarrt und bei —10° schmilzt. Giebt mit Bromwasserstoff dieselbe Bromcapronsäure wie die Hydrosorbinsäure.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca$. Blätterige Krystalle. Leichter in warmem, als in kaltem Wasser löslich.

Brenzterebinsäure (181, 182), $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!\!>C = CH - CH_2 - CO_2H$, oder

$\frac{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ (180), entsteht neben dem Lacton der Oxyisocapronsäure, $C_6H_{10}O_2$, und neben Teraconsäure, $C_7H_{10}O_4$, bei der trockenen Destillation der Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$.

Zur Darstellung (112) werden 50 Grm. Terebinsäure möglichst rasch destillirt, das Destillat mit Wasser übergossen und mit Baryt neutralisirt. Dann wird Kohlensäure eingeleitet, bis sich das anfangs entstandene Bariumcarbonat wieder gelöst hat, zur Entfernung des Lactons 5—6 mal mit Aether ausgeschüttelt, die Flüssigkeit stark eingedampft, von dem ausgeschiedenen teraconsaurem Barium abfiltrirt und das Barium mit Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat wird mit Wasser destillirt, die übergehende Säure mit Calciumcarbonat neutralisirt, das gut krystallisirende Salz mit Salzsäure (gleiche Volume rauchender Säure und Wasser) zerlegt und die abgeschiedene Säure mit concentrirter Chlorcalciumlösung gewaschen.

Flüssigkeit von scharfem Geruch. Erstarrt nicht bei —15°. Leichter als Wasser. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Säure nicht verändert, wandelt sich jedoch bei der Destillation theilweise und bei längerem Sieden vollständig in das isomere Lacton der Oxyisocapronsäure um. Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure schon in der Kälte. Addirt energisch Brom unter Bildung von Dibromisocapronsäure (Schmp. 99—100°).

Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$. Farblose, glänzende (183), rhombische Prismen. In heissem Wasser leichter als in kaltem löslich. Verliert bei 100° 2½ Mol. H_2O, wird bei 120° wasserfrei.

Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$. Krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern.

Pseudobrenzterebinsäure (183) $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C = CH - CH_2 - CO_2H$ oder $\frac{CH_3}{CH_2}\!\!>\!C - CH_2 - CH_2 - COOH$.

Dieselbe entsteht durch 10—12stündiges Kochen von 10 Grm. Isocaprolacton mit einer Lösung von 2 Grm. Natrium in 22 Grm. absolutem Alkohol, neben dem Lactid, $C_{12}H_{18}O_3$. Nachdem mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert ist, kocht man einige Minuten, zieht mit Aether aus, und schüttelt den Auszug mit kohlensaurem Natrium. Die alkalische Lösung wird wiederum angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Farbloses Oel, leichter als Wasser, von scharfem, etwas brennendem Geschmack. Siedet bei 202—203°. Wird bei längerem Kochen theilweise in das Lacton zurückverwandelt. Mit Brom entsteht ein flüssiges Produkt.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Grosse, sternförmig vereinigte Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei.

Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$. Kleine Krystalle. In siedendem Wasser ohne Zersetzung löslich.

Isopropyläthylencarbonsäure, $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH - CH = CH - CO_2H$ (?) entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Reactionsprodukt von Natrium auf Isopropylacetylennatrium, $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH - C \equiv CNa$ und Isopropyläthylennatrium, $\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH - CH = CHNa$.

Dickflüssiges Oel, welches bei 213—215° siedet. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Schwerer als Wasser; darin wenig löslich. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt, welches mit demjenigen der Brenzterebinsäure identisch ist. Mit Bromwasserstoff entsteht eine bei 85—86° schmelzende Bromsäure. Salze krystallisiren theilweise gut.

Hexylensäure aus Trimethylleucin (245). Dieselbe entsteht bei der Destillation von Trimethylleucin bei 120—130°. $CH_3 \cdot CH_2CH_2CH_2CHN -$

$[(CH_3)_3OH]COOH = N(CH_3)_3 + H_2O + C_6H_{10}O_2$. Siedet unter 26 Millim. Druck bei 124—227°. Verbindet sich mit 2 At. Brom.

Cadmiumsalz. Sternförmig vereinigte Prismen. Calcium-, Barium- und Zinksalz sind schwer krystallisirbar und in Wasser leicht löslich.

Hexylensäure (185), $C_6H_{10}O_2$, entsteht durch Reduction von Trichlorcapronsäure mit Zink und Salzsäure. Krystallisirt aus Aether in weissen, flachen, biegsamen Nadeln, aus Petroläther in rautenförmigen Blättern, welche bei 39° schmelzen. In Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther.

Chlordimethylvinylessigsäure (134), $CH_2 = CCl - C(CH_3)_2 - CO_2H$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dimethylacetessigäther dargestellt, bildet klinorhombische, bei 63—64° schmelzende Krystalle.

Eine bei 208° siedende Säure, $C_6H_{10}O_2$, findet sich im Crotonöl (114). Eine zweite, ebenfalls flüssige Säure entsteht durch Oxydation von Hexylalkohol.

Säuren, $C_7H_{12}O_2$.

Teracrylsäure (167). Dieselbe entsteht durch trockene Destillation der Terpenylsäure.

Zur Darstellung werden je 30 Grm. Terpenylsäure langsam destillirt. Man lässt das Destillat einen Tag stehen, giesst von der auskrystallisirten Terpenylsäure ab, verdünnt mit 4—5 Vol. Wasser und giebt kohlensaures Alkali bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die Flüssigkeit wird nun durch Ausschütteln mit Aether von einem indifferenten Oel befreit, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das Calciumsalz durch Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene Säure, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, durch Destillation gereinigt.

Farblose Flüssigkeit, welche bei 218° (i. D.) siedet und nicht im Kältegemisch erstarrt. Riecht ähnlich der Valeriansäure und Capronsäure. Leichter als Wasser. In Wasser wenig löslich. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Essigsäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu dem Bromid, $C_7H_{13}BrO_2$, welches nach einigen Stunden in Bromwasserstoff und Heptolacton, $C_6H_{12}\begin{matrix}\diagup O \\ \quad | \\ \diagdown CO\end{matrix}$, zerfällt.

Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$. Scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der bis zur Krystallisation eingedampften Lösung im Exsiccator, in Nadeln oder Prismen ab. Es existirt auch ein wasserärmeres und wasserfreies Salz.

Silbersalz, $C_7H_{11}O_2Ag$. Kleine Nadeln. Unbeständiges Salz.

Aethyläther (168), $C_7H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 189—191°.

Heptylensäure (252), $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CO_2H$, entsteht neben Heptolacton und Propylitaconsäure bei der trockenen Destillation von Propylparaconsäure, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O\,\text{———————}}{|}}{CH} - \overset{COOH}{\overset{|}{CH}} - \underset{\underset{CO}{|}}{CH_2}$. Farbloses Oel, welches bei 226—228° (Hg ganz im Dampf) siedet und bei —18° nicht erstarrt. In Wasser ziemlich schwer löslich. In wenig Wasser ist sie vollkommen klar löslich, wird jedoch auf Zusatz von mehr Wasser wieder abgeschieden. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit Bromwasserstoff entsteht γ-Bromheptylsäure, $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHBr - CH_2 - CH_2 - CO_2H$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) wird Heptolacton, $C_3H_7 - CH - CH_2 - CH_2$ (Siedep. 234—235·5°) gebildet.



Bariumsalz; $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$. Glänzende Blättchen. In Wasser leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$. Blättchen oder ästige Formen. In Alkohol leicht löslich.

Silbersalz, $C_7H_{11}O_2Ag$. Käsiger Niederschlag. In siedendem Wasser unter Zersetzung löslich.

Isoheptylensäure (253), $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH=CH-CH_2-CO_2H$, entsteht neben Dimethylvalerolacton bei der trockenen Destillation von Isopropylparaconsäure,

$$\begin{matrix} & & & & CO_2H & & \\ & & & & | & & \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH & - & CH & - & CH & - & CH_2. \\ & & | & & & & \\ & & O & - & - & - & CO\end{matrix}$$

Farbloses, bei 217° (Hg ganz i. D.) siedendes Oel, welches bei $-20°$ nicht erstarrt. Leichter als Wasser, in etwa 110 Thln. desselben löslich. Viel leichter löslich in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit Bromwasserstoff entsteht γ-Bromisoheptylsäure. Beim Erwärmen mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.: 1 Vol.) entsteht Dimethylvalerolacton,

$$\begin{matrix}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_2. \\ & & | & & & & | \\ & & O & - & - & - & O\end{matrix}$$

(Siedep. 224 bis 225° corr.).

Bariumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$. Kleine Nädelchen. In kaltem leichter als in heissem Wasser löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_{11}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Prismen.

Silbersalz, $C_7H_{11}O_2Ag$. Feine Nadeln (aus siedendem Wasser).

Chlorpropylcrotonsäure (134), $C_7H_{11}ClO_2$, aus Propylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellt, bleibt bei $-28°$ flüssig und siedet nicht unzersetzt.

Chlorisopropylcrotonsäure (134), $C_7H_{11}ClO_2$, in analoger Weise aus Isopropylacetessigester dargestellt, wird bei $-25°$ fest und siedet nicht unzersetzt.

Säuren, $C_8H_{14}O_2$.

Suberonsäure (169), $C_7H_{13}COOH$, entsteht durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Suberencarbonsäure mit Natriumamalgam. Farblose, fettsäureartig riechende Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Wird durch Salpetersäure zu einer bei etwa 100° schmelzenden zweibasischen Säure $C_8H_{14}O_4$, oxydirt.

Chlorsuberonsäure, $C_7H_{12}ClCOOH$. Durch Erhitzen von Oxysuberonsäure mit concentrirter Salzsäure auf 120—130° dargestellt, ist eine dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Suberencarbonsäure, $C_7H_{11}\cdot CO_2H$, Ammoniumsalz, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen.

Isooctylensäure, (254) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CO_2H$ entsteht neben Octolacton und Isobutylitaconsäure, bei der trockenen Destillation von Isobutylparaconsäure,

$$\begin{matrix} & & & & CO_2H & & \\ & & & & | & & \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2. \\ & & | & & & & | \\ & & C & - & - & - & CO\end{matrix}$$

Farbloses, talgartig riechendes Oel, welches bei 231—232° unter theilweiser Zersetzung siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Leichter als Wasser und darin fast unlöslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit Bromwasserstoff entsteht γ-Bromisooctylsäure.

Bariumsalz, $(C_8H_{13}O_2)_2Ba$. In heissem Wasser schwerer als in kaltem löslich. Wird als Haut abgeschieden.

Bleisalz, $(C_8H_{13}O_2)Pb$. Farblose, durchsichtige, klebrige Masse.

Silbersalz, $C_8H_{13}O_2Ag$ und Zinksalz, $(C_{18}H_{13}O_2)_2Zn$, bilden weisse flockige Niederschläge.

Säuren, $C_9H_{16}O_2$.

Nonylencarbonsäure (170), $C_6H_{13} - CH = CH - CO_2H$. Die Säure entsteht durch dreissigstündiges Erhitzen molekularer Mengen von Oenanthol, essigsaurem Natrium und Acetanhydrid auf 160—170°. Zur Abscheidung der Säure wird das Product mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel mit Soda geschüttelt, die Lösung angesäuert und mit Aether die Säure ausgezogen. Zur völligen Reinigung wird das Calciumsalz dargestellt. Wasserhelle, schwach talgartig riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt. Nicht ohne Zersetzung destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Im Wasser kaum löslich. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Mit Bromwasserstoff entsteht die Verbindung $C_9H_{17}BrO_2$.

Bariumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ba$. In heissem Wasser löslicher Niederschlag. Löslich in Alkohol.

Calciumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. In siedendem Wasser leichter, in absolutem Alkohol leicht löslich.

Silbersalz, $C_9H_{15}O_2Ag$. Weisser Niederschlag. In siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich.

β-Dipropacrylsäue (171), $(C_3H_7)_2C = CH - COOH$. Dieselbe entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von β-Dipropylaethylenmilchsäure, $(C_3H_7)_2C(OH)CH_2COOH$ mit Phosphortrichlorid, oder beim Destilliren der Säure mit Schwefelsäure.

Zur Reinigung dient das Zinksalz. Krystallisirt aus Benzol in weissen Nadeln, welche bei 80—81° schmelzen. Schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Lithiumsalz, $C_9H_{15}O_2Li + 2H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in kugeligen Aggregaten.

Bariumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ba + H_2O$. Krusten.

Calciumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. 100 Thle. wässrige Lösung enthalten bei 20.8° 3.3 Thle., bei 23.6° 3.2 Thle. wasserfreies Salz.

Bleisalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Pb + 2H_2O$. In Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Zinksalz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Phoronsäure (208) entsteht, neben Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, durch Einwirkung von Luft auf Natriumcampher, $C_{10}H_{15}ONa$. Krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, welche bei 168—169° schmelzen. Scheint unzersetzt zu destilliren. In Alkohol leicht, in Wasser, selbst siedendem, fast unlöslich. Ebenso in Schwefelkohlenstoff.

α-Isononylensäure (255), $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH - CH_2 - CH = CH - CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht neben Isobutylen und Methylisobutyrolacton, bei der trockenen Destillation von α-Methylisobutylparaconsäure,

$$\begin{matrix} & & & & CO_2H. & & \\ & & & & | & & \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH-CH_2- & CH & - & & CH & - CH - & CH_3. \\ & | & & & & | & \\ & C & \text{———} & & & CO & \end{matrix}$$

Hellgelbes Oel, welches bei 235—240° unter Bildung einer geringen Menge von Isobutylen siedet.

Calciumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören. In Wasser sehr leicht löslich.

Silbersalz, $C_9H_{15}O_2Ag$. Weisser Niederschlag.

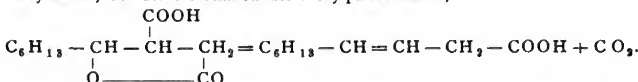
β-Isononylensäure (255), $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH - CH_2 - CH = \overset{CH_3}{C} - CH_2 - CO_2H$. entsteht neben einem Kohlenwasserstoff und einem Lacton bei der Destillation von β-Methylisobutylparaconsäure, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH - CH_2 - CH - C(CH_3)(CO_2H) - CH_2$ (C — CO). Freie Säure nicht bekannt.

Calciumsalz, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

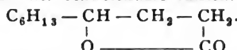
Silbersalz, $C_9H_{15}O_2Ag$. Weisser Niederschlag.

Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

Dekylensäure (170), $C_6H_{13} - CH = CH - CH_2 - COOH$, entsteht neben Dekyllacton, bei der Destillation der Hexylparakonsäure,



Farbloses Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und dann bei $+10°$ schmilzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leichter als Wasser; darin kaum löslich. Vereinigt sich mit Bromwasserstoff zu Bromcaprinsäure, $C_{10}H_{19}BrO_2$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dekyllacton,



Salze. Bariumsalz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. In kaltem Wasser sehr wenig, auch in siedendem Wasser und Alkohol schwer löslich.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$. Krystallwarzen. Auch in siedendem Wasser schwer löslich.

Silbersalz, $C_{10}H_{17}O_2Ag$. Weisser Niederschlag.

Campholsäure. Dieselbe entsteht beim Ueberleiten von Campherdampf über Kalikalk (204), welcher auf 300—400° erhitzt ist, beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (205, 206) und durch Erhitzen von Campher mit Natrium (207) im Vacuum auf 280°.

Krystallisirt aus Aetheralkohol in weichen, aus Blättern bestehenden knolligen Aggregaten (206), aus schwachem Alkohol in monoklinen Prismen (207). In kaltem Wasser nur spurenweise, in heissem wenig löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzpunkt wird zu 95° (206) und 105—106° (207) angegeben. Siedep. 250°. Salpetersäure oxydirt zu Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ und Camphoronsäure, $C_9H_{12}O_5$. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° entsteht Oxycamphersäureanhydrid, $C_{14}H_{14}O_4$. Bei der trocknen Destillation mit Natronkalk wird Campholen, C_9H_{16}, gebildet.

Kaliumsalz (205), $C_{10}H_{17}O_2 \cdot K + 2H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Blättchen.

Calciumsalz (204), $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz (204, 206), $C_{10}H_{17}O_2Ag$. Weisser Niederschlag.

Chlorid (206), $C_{10}H_{17}OCl$. Siedet bei 222—226°.

Amydecylensäure (210, 211). Dieselbe entsteht durch Oxydation des condensirten Isovaleraldehyds, $C_{10}H_{18}O$. Zur Reinigung der Säure wird das Calciumsalz dargestellt und dieses mittelst Salzsäure zerlegt.

Siedet bei 241·5° (corr.) und wird bei —37° nicht fest. Spec. Gew. = 0·9096 bei 0°. In Wasser fast unlöslich. Durch Kaliumbichromat (212) und Schwefelsäure wird sie zu Kohlensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt, durch Einwirkung von Brom entsteht die bei 135° schmelzende Dibromcaprinsäure, $C_{10}H_{18}Br_2O_2$.

Kaliumsalz (210), $C_{10}H_{17}O_2K$ (bei 165°). Amorph, sehr zerfliesslich. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Calciumsalz (211), $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Nadeln; in Wasser fast unlöslich. Wird getrocknet, von Wasser kaum benetzt. In Alkohol leicht löslich.

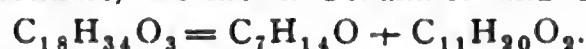
Cadmiumsalz (210), $(C_{10}H_{17}O_2)Cd$ (bei 150°). Nadeln, in Alkohol löslich.

Amenylvaleriansäure (209), entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumamylat bei 210°, oder auf ein Gemenge von Natriumamylat und Natriumvalerianat bei 160°. Siedet bei 268—270°. Spec. Gew. = 0·961 bei + 12°.

Dekakrylsäure (213) findet sich im Kork und wird demselben nebst einer Anzahl anderer Produkte durch Alkohol entzogen. Gelblicher, amorpher Körper. Schmilzt bei 86°. In 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heissem Alkohol löslich.

Säuren, $C_{11}H_{20}O_2$.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, (186 187). $CH_2 = CH(CH_2)_8 - COOH$ (224), entsteht bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünntem Raume, durch Spaltung der Ricinusölsäure, welche in Oenanthol und Undecylensäure zerfällt:

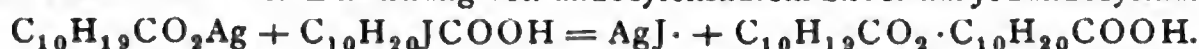


$$C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2.$$

Krystallinische, bei 24·5° schmelzende Masse. Siedet nicht unzersetzt bei 295°. Siedet unter 15° Millim. Druck bei 165°; unter 100 Millim. Druck bei 213·5°; unter 700 Millim. Druck bei 575°; unter 90 Millim. Druck bei 198—200°. Mit Brom entsteht das Additionsprodukt, $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welches bei 38° schmilzt. Schmelzendes Kali erzeugt Essigsäure und Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$. Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, Kaliumpermanganat zu Dioxyundecylensäure (214), $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$, welche bei 85—86° schmilzt. Mit Jodwasserstoff entsteht eine bei 24°, mit Bromwasserstoff eine bei 35° schmelzende Jod- resp. Bromundecylsäure (224).

Bariumsalz (187), $(C_{11}H_{19}O_2)_2Ba$. Glänzende Nadeln oder Blättchen. Bei 15·5° in 1073 Thln. Wasser löslich.

Biundecylensäure, Undecylenoxylundecylsäure (188, 224), $(C_{11}H_{20}O_2)_2 : CH_2 = CH - (CH_2)_8 - COO(CH_2)_{10} - COOH$, entsteht neben Polyundecylensäure, beim Erhitzen von Undecylensäure auf 300°. Sie bildet sich ausserdem durch Einwirkung von undecylensaurem Silber auf Jodundecylsäure:



$$C_{10}H_{19}CO_2Ag + C_{10}H_{20}JCOOH = AgJ\cdot + C_{10}H_{19}CO_2 \cdot C_{10}H_{20}COOH.$$

Krystallinischer, bei 29—30° schmelzender Körper. Siedet unter 15 Millim. Druck bei 275°. Mit Brom entsteht das flüssige Additionsprodukt, $C_{22}H_{40}Br_2O_2$. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 120—130° wird Undecylensäure regenerirt.

Bariumsalz, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ba$ und Calciumsalz, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ca$, werden aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium resp. Chlorcalcium gefällt.

Polyundecylensäure (188, 224), $(C_{11}H_{20}O_2)$, deren Entstehung oben mitgetheilt wurde, ist das Hauptprodukt des bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume entstehenden Rückstandes. Farblose, amorphe, kautschukähnliche Masse. Giebt beim Schmelzen mit Kali Nonylsäure, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° als Hauptprodukt Undecylensäure. Salpetersäure oxydirt zu Sabacinsäure.

Petroleumsäure, $C_{11}H_{20}O_2$ oder $C_{11}H_{22}O_2$? (246), findet sich im wallachischen Steinöl und im kaukasischen Erdöl (247).

Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 258—261° (uncorr. bei 74 Millim. Druck) siedet. Spec. Gew. = 0·982 bei 0°; 0·969 bei 23°. Wird bei —80° nicht fest. Riecht nach Petroleum. Brom wirkt erst in der Wärme und zwar substituirend ein. Schmelzendes Kali wirkt nicht ein. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure wird Essigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_2$? gebildet. Schwache Säure, deren Salze meist amorphe, klebrige Massen bilden. Silbersalz ist fest.

Methyläther, siedet bei 236—240° (uncorr. und unter 739 Millim. Druck). Spec. Gew. = 0·839 bei 0°; 0·919 bei 27°. Riecht fruchtähnlich.

Säure, $C_{12}H_{22}O_2$. Isoamenylamylessigsäure (189). Der Methyläther entsteht neben anderen Produkten, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat, welches auf 186° erhitzt ist. Flüssig, jedoch nicht rein dargestellt.

Säure, $C_{14}H_{26}O_2$. Amylhexylacrylsäure (190), $C_6H_{13}-CH=C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown C_5H_{11}\end{matrix}$. Die Säure entsteht neben anderen Körpern bei der Einwirkung von alkoholischem Kalihydrat auf Oenanthol. Flüssigkeit, welche im Vacuum bei 275—280° siedet.

Säure, $C_{15}H_{28}O_2$. Cimicinsäure (191). Dieselbe findet sich in der grauen Blattwanze und im Spinnengewebe. Krystallisirt in farblosen, bei 43·8 bis 44·2° schmelzenden Nadeln. In Aether leicht, in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Die Salze sind amorph. Das feste Chlorid liefert mit Aethylalkohol den flüssigen Aether.

Säuren, $C_{16}H_{30}O_2$. Hypogäsäure. Dieselbe findet sich nach frühere Angaben (192, 193) als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea)* neben Arachinsäure und Oelsäure, während nach neueren Untersuchungen (218) nur Oelsäure in demselben vorkommt. Entsteht auch durch Oxydation von Axinsäure, $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft. Nadeln, welche bei 33° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich. Wird bereits an der Luft oxydirt. Bei der Destillation entsteht als Hauptprodukt Sabacinsäure. Verbindet sich mit 2 At. Brom. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere Gaïdinsäure umgewandelt.

Bariumsalz, $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$. Körnig-krystallinische Masse.

Kupfersalz, $(C_{16}H_{29}O_2)_2Cu$. Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther, $C_{16}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$. Nicht flüchtiges, in Alkohol wenig lösliches Oel.

Bromhypogäsäure (193), $C_{16}H_{29}BrO_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibrompalmitinsäure.

Dibromhypogäsäure (193), $C_{16}H_{28}Br_2O_2$, bildet sich durch Addition von 2 Atomen Brom zu Palmitolsäure.

Gaïdinsäure (194), deren Bildung oben erwähnt wurde, ist eine krystallinische, bei 39° schmelzende Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit 2 At. Brom.

Natriumsalz, $C_{16}H_{29}O_2Na$. Blättrig-krystallinisch.

Kupfersalz $(C_{16}H_{29}O_2)_2Cu$. Blaugrüner, körnig-krystallinischer Niederschlag, etwas oberhalb 120° ohne Zersetzung schmelzend.

Aethyläther, $C_{16}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$. Blättrige, in Alkohol schwer lösliche Krystallmasse, welche bei 9—10° schmilzt. Unzersetzt flüchtig.

Physetölsäure findet sich im Wallrath. Schmilzt bei 30°.

Säuren, $C_{16}H_{24}O_2$.

Oelsäure, Oleïnsäure, $CH_3(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2-COOH$? Dieselbe findet sich an Glycerin (als Trioleïn) gebunden in den meisten festen und flüssigen Fetten, namentlich im Olivenöl, im Mandelöl und im Thran, aber auch im Hanföl, Nussöl, Cottonöl und anderen Oelen. Sie entsteht als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation. Sie bildet sich auch bei der Fäulniss von Eiweiss (228).

Zur Darstellung (225, 226) wird Mandelöl mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit Oxalsäure zerlegt, nochmals mit alkoholischem Kali behandelt, die Kaliseife mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz in Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es wird nun zunächst das Ammoniumsalz, dann das Bariumsalz dargestellt, letzteres durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und in einer Kohlensäureatmosphäre durch Oxalsäure zersetzt. Die zum Erstarren gebrachte Säure wird mehrmals unter Abkühlung zwischen Papier gepresst und wieder geschmolzen. Eine Methode zur Darstellung aus Margarin ist von GEITEL (227) beschrieben. Von der Stearinsäure (229) kann die Oelsäure durch ein Gemisch von 30 Vol. Alkohol und 22 Vol. Essigsäure, in welchem sie vollkommen unlöslich ist, getrennt werden.

Geruch- und geschmacklose Krystallmasse, welche bei 13—14° schmilzt und bei 4·8° erstarrt (227). Siedet (215) unter 10 Millim. Druck bei 223°; unter 15 Millim. Druck bei 232·5°; unter 30 Millim. Druck bei 249·5°; unter 50 Millim. Druck bei 264°; unter 100 Millim. Druck bei 285·5—286°. Spec. Gew. = 0·898 bei 14°. Bei der Destillation zerfällt sie in Essigsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Sabacinsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe und Wasser. Im Dampfstrom ist sie bei 250° unzersetzt flüchtig. Die reine Oelsäure ist ziemlich beständig, ihre alkoholische Lösung reagirt neutral. Die unreine absorbirt Sauerstoff und reagirt dann sauer. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in Essigsäure und Palmitinsäure. Sie nimmt 2 At. Brom auf. Mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor entsteht bei 200—210° Stearinsäure (230). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen ausser den Fettsäuren, $C_nH_{2n}O_2$, von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure, Säuren, $C_2H_{2n-2}O_4$, hauptsächlich Korksäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht als Hauptprodukt Azelaïnsäure (231), $C_7H_{14}(CO_2H)_2$. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung entsteht die bei 136·5° schmelzende Dioxystearinsäure (231), $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$. Wirken molekulare Mengen Oelsäure und concentrirte Schwefelsäure (227) bei niedriger Temperatur aufeinander ein, so entsteht α-Stearinschwefelsäure, $C_{15}H_{31}-CH_2-CH\langle{}^{COOH}_{SO_3H}$, neben dem bei 47—48° schmelzenden Anhydrid der γ-Oxystearinsäure. Durch geringe Mengen salpetriger Säure wird die Oelsäure in Elaïdinsäure umgewandelt.

Salze (232, 233). Die meist leicht schmelzbaren Salze sind löslich in Alkohol und theilweise in Aether, wodurch sie sich von den Salzen der eigentlichen Fettsäuren unterscheiden. Die Alkalisalze bilden Seifen.

Natriumsalz, $C_{18}H_{33}O_2Na$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. In 10 Thln. Wasser bei 12°; in 20·6 Thln. Alkohol (0·821) bei 13°; in 100 Thln. siedendem Aether löslich.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{33}O_2$. Gallerte. Zerfällt mit viel Wasser in ein unlösliches saures Salz und freies Kali.

Bariumsalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$, und Strontiumsalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Sr$, sind krystallinisch. Calciumsalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca$, ist ein in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

Bleisalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$., Pulver, bei 80° schmelzend.

Methyläther (234), $C_{18}H_{33}O_2CH_3$, Oel. Spec. Gew. = 0·879 bei 18°.

Aethyläther (234), $C_{18}H_{33}O_2C_2H_5$. Oel. Spec. Gew. = 0·871 bei 16°.

Glycerinäther (235). Monoleïn, $(C_{18}H_{33}O_2)C_3H_5(OH)_2$, entsteht bei 18stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200°.

Geruchloses, gelbliches Oel, welches bei 15—20° erstarrt und gegen 10° schmilzt. Spec. Gew. 0·947 bei 21°.

Dioleïn, $(C_{18}H_{33}O_2)_2C_3H_5(OH)$, analog dem vorigen dargestellt, erstarrt zwischen 10—15°. Spec. Gew. = 0·921 bei 21°.

Trioleïn $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$. Hauptbestandtheil der fetten Oele, entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit einem grossen Ueberschuss von Oelsäure auf 240°. Farbloses und geruchloses Oel, welches im Vacuum unzersetzt siedet. Spec. Gew. 0·9. Unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in Aether. Es wird von Bleioxyd und Wasser bei 106° langsam zerlegt. Kalte Alkalien wirken schwer darauf ein. Salpetrige Säure verwandelt das Oeleïn in das isomere Elaïdin.

Amid (237, 238), $C_{18}H_{33}O \cdot NH_2$. Aus Mandel- oder Nussöl mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, bildet Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt zu 75 und 78—81° angegeben wird.

Monobromölsäure (236), $C_{18}H_{33}BrO_2$, entsteht durch Behandlung von Dibromstearinsäure mit alkoholischem Kali. Nicht rein dargestellt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entsteht Stearolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, welche mit 2 At. Brom die

Dibromölsäure (236), $C_{18}H_{32}Br_2O_2$, erzeugt. Dickes, in Wasser unlösliches Oel.

Elaïdinsäure (239, 240). Dieselbe entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf reine Oelsäure. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 44—45° schmelzenden (215) Blättern. Sie ist fast unzersetzt destillirbar. Siedet unter 10 Millim. Druck bei 225°; unter 15 Millim. Druck bei 234°; unter 30 Millim. Druck bei 251·5°; unter 50 Millim. Druck bei 266°; unter 100 Millim. Druck bei 287·5—288°. Ist in Alkohol leicht löslich und reagirt sauer. Verbindet sich mit 2 At. Brom zu der bei 27° schmelzenden Dibromstearinsäure (236). Schmelzendes Kali zerlegt sie in Essigsäure und Palmitinsäure. Durch Kaliumpermanganat wird sie in alkalischer Lösung in eine bei 99—100° schmelzende, und bei 85—86° wieder erstarrende Dioxystearinsäure (231) übergeführt.

Salze (240). Natriumsalz, $C_{18}H_{33}O_2Na$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen und zerfällt beim Stehen mit Wasser in Natronlauge und das saure Salz, $C_{18}H_{33}O_2Na + C_{18}H_{34}O_2$. Blei-, Barium- und Silbersalz sind Niederschläge.

Methyläther (239), $C_{18}H_{33}O_2 \cdot CH_3$, Oel. Spec. Gew. = 0·872 bei 18°.

Aethyläther (239), $C_{18}H_{33}O_2 \cdot C_2H_5$. Spec. Gew. = 0·868 bei 18°.

Triclaïdin (240, 241), $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Trioleïn oder auf Oele, welche dasselbe enthalten.

Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt zu 32 und 38° angegeben wird. In Aether leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich.

Amid (237), $C_{18}H_{33}O \cdot NH_2$, aus Elaïdin und alkoholischem Ammoniak dargestellt, schmilzt bei 92—94°.

Zu den Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ gehört noch eine durch Kochen von bromstearinsaurem Silber mit Wasser entstehende, bei 35° schmelzende amorphe Verbindung (242) und die durch Erhitzen von Ricinölsäure mit Jod, Phosphor und Wasser auf 100° entstehende, ölförmige Jodstearidensäure, $C_{18}H_{33}JO_2$ (243).

Isoölsäure (248, 249), $(CH_3)(CH_2)_{13}—CH_2—CH=CH—COOH$. Dieselbe entsteht neben gewöhnlicher Oelsäure bei der Behandlung von Jodstearinsäure (aus gewöhnlicher Oelsäure und Jodwasserstoff dargestellt) mit alkoholischem Kali, und bei der Destillation von Oxystearinsäure (Schmp. 83·5—85·5°) unter vermindertem Druck.

Zur **Darstellung** wird Oxystearinsäure unter 100—150 Millim. Druck destillirt, und das bei 285—300° übergehende, welches hauptsächlich aus den beiden Oelsäuren besteht, gesondert aufgefangen. Die Fraktion wird in das Natriumsalz übergeführt, dieses mit schwefelsaurem Zink gefällt, und der Niederschlag mit heissem Alkohol extrahirt, wobei das Zinksalz der noch vorhandenen Oxystearinsäure ungelöst bleibt. Aus der Lösung krystallisirt zuerst das Salz der Isoölsäure, aus welchem die Säure mit Schwefelsäure frei gemacht, worauf sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird.

Die Säure krystallisirt aus Aether in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 44—55° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether (in letzterem weniger leicht), unlöslich in Wasser. Mit Brom entsteht ein flüssiges Dibromid, welches mit Silberoxyd eine bei 76—78° schmelzende Dioxystearinsäure liefert. Mit Jodwasserstoff entsteht eine ölige Jodstearinsäure, welche mit Silberoxyd in eine bei 82—88° schmelzende Oxystearinsäure übergeht und mit alkoholischem Kali Isoölsäure regenerirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und Palmitinsäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird neben gesättigten, zweibasischen Säuren, eine bei 77—78° schmelzende Dioxystearinsäure gebildet. Durch successive Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Wasser auf Isoölsäure, werden je nach den Versuchsbedingungen zwei isomere Oxystearinsäuren gebildet.

Salze. Natriumsalz, $C_{18}H_{33}O_2Na$. Krystallisirt aus Alkohol.

Bariumsalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$. In Wasser und Alkohol unlöslich.

Calciumsalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca + H_2O$. Unlöslich in Wasser; etwas löslich in heissem Alkohol.

Zinksalz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus heissem Alkohol.

Säuren, $C_{19}H_{36}O_2$.

Döglinsäure (244), bildet als Glycerid den Hauptbestandtheil des Döglinthrans. Gelbes Oel, welches einige Grade oberhalb 0° erstarrt. Bariumsalz ist krystallinisch.

Säuren, $C_{22}H_{42}O_2$. **Erucasäure.** Dieselbe findet sich als Glycerinäther im fetten Oel von schwarzem und weissem Senfsamen (196) *(semen erucae)*, im Rüböl (197) und im Traubenkernöl (198).

Zur **Darstellung** (199) wird Rüböl mit alkolischem Kali verseift, nach dem Verjagen des Alkohols die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt. Man löst in der dreifachen Menge 95 § Alkohols und kühlt auf 0° ab. Die abgeschiedene Erucasäure löst man nach dem Abpressen zwischen Leinwand nochmals in 95 § Alkohol und kühlt auf 0° ab.

Krystallisirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 34° schmelzen (199). Siedet (215) unter 10 Millim. Druck bei 254.5°; 15 Millim. Druck bei 264°; 30 Millim. Druck bei 281°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit 2 At. Brom. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° wird Behensäure (201) gebildet. Schmelzendes Kali spaltet in Essigsäure und Arachinsäure (198). $C_{21}H_{41}COOH + KOH + H_2O = H_2 + CH_3COOH + C_{19}H_{39}COOH$. In alkalischer Lösung wird sie durch Kaliumpermanganat zu Dioxybehensäure (214, 217), $C_{21}H_{42}O_2(OH)_2$, oxydirt. Schmp. 133°.

Salpetrige Säure erzeugt die isomere Brassidinsäure.

Bariumsalz (196, 200) $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ba$, krystallisirt aus Alkohol in Warzen.

Bleisalz (198), $(C_{22}H_{41}O_2)_2Pb$. Leicht löslich in heissem Aether und Benzol, schwer in kaltem.

Aethyläther (199) $(C_{22}H_{41}O_2 \cdot C_2H_5$. Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, ist ein farbloses, geruchloses Oel, welches über 360° unzersetzt siedet.

Diglycerinäther, Di-Erucin (199), $(C_{22}H_{41}O_2)_2C_3H_5(OH)$, setzt sich bei längerem Stehen von Rüböl ab. Farblose, seidenglänzende, bei 47° schmelzende Krystalle, leicht löslich in Aether und Ligroïn, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Anhydrid (199), $\begin{matrix}C_{22}H_{41}O\\C_{22}H_{41}O\end{matrix}>O$, entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Erucasäure. Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt. In Aether, Chloroform, Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich.

Amid (199), $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, aus dem Anhydrid und Ammoniak dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 84° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol, nicht in Wasser.

Anilid (199), $C_{22}H_{41}O(NHC_6H_5)$. Bei 55° schmelzende Krystallmasse.

Bromerucasäure (202), $C_{22}H_{41}BrO_2$, aus Dibrombehensäure und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur entstehend, schmilzt bei 33—34°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 156° entsteht Behenolsäure.

Dibromerucasäure (202), $C_{22}H_{40}Br_2O_2$, aus Behenolsäure und Brom dargestellt, schmilzt bei 46—47°.

Brassidinsäure (202, 203), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure. Man erhitzt dieselbe bis zum Schmelzen mit verdünnter Salpetersäure (199), trägt dann etwas Natriumnitrit ein, und krystallisirt aus Alkohol um.

Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 60° schmelzen (199). Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Siedet (215) unter 10 Millim. Druck bei 256°; 15 Millim. Druck bei 265°; 30 Millim. Druck bei 282°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Erucasäure. Vereinigt sich mit Brom. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° entsteht Behensäure. Schmelzendes Kali liefert Arachinsäure. Kaliumpermanganat oxydirt zu einer bei 85 bis 86° schmelzenden Dioxybehensäure (221).

Natriumsalz (202), $C_{22}H_{41}O_2Na$, krystallisirt in Blättchen.

Magnesiumsalz (202) ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol.

Aethyläther (199), $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure, und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäureäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden, bei 29—30° schmelzenden Blättern. Siedet oberhalb 360° unzersetzt.

Diglycerinäther, Dibrassidin (199), $C_{22}H_{41}O_2)_2C_3H_5(OH)$. Aus Di-Erucin mittelst salpetriger Säure dargestellt, bildet glänzende, bei 65° schmelzende Krystalle.

Triglycerinäther, Tri-Brassidin (199), $(C_{22}H_{41}O_2)_3C_3H_5$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure und Natriumnitrit auf Rüböl dargestellt. Glanzloses, krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 47°, über den Schmelzpunkt erhitzt bei 36°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, in Alkohol fast unlöslich.

Anhydrid (199), analog dem Erucasäureanhydrid dargestellt, bildet glänzende, bei 28 bis 29° schmelzende Tafeln.

Amid (199), $C_{22}H_{41}O(NH_2)$. Bei 90° schmelzende Krystalle.

Anilid (199), $C_{22}H_{41}O(NHC_6H_5)$. Bei 78° schmelzende Krystallmasse.

Osmium*). Das Osmium wurde im Jahre 1803 von SMITHSON TENNANT (1) zugleich mit dem Iridium im Platinerz entdeckt (s. den Art. Iridium in Bd. V.,

*) 1) SMITHSON TENNANT, Phil. Transact. 1804, pag. 411; GEHLEN's Ann. 5, pag. 166. 2) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 435 u. 527; 15, pag. 208. 3) WÖHLER, POGG. Ann. 31, pag. 161. 4) CLAUS u. JACOBI, N. Petersb. akad. Bull. 4, pag. 474; 6, pag. 163. 5) H. STE. CLAIRE-DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 393. 6) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 522; 44, pag. 391. 7) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 531. 8) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 515; Journ. pr. Chem. 33, pag. 409. 9) SEUBERT, Ber. 21 (1888),

pag. 367). Man benutzt zur Darstellung des Osmiums und seiner Verbindungen das Osmium-Iridium. Bei dem im Art. Iridium l. c. angegebenen Verfahren erhält man das Osmium in Form von flüchtigem Osmiumtetroxyd (Ueberosmiumsäure) in Krystallen oder in alkalischer Lösung.

Nach BERZELIUS (2) sowie STE. CLAIRE-DEVILLE und DEBRAY (5) lässt man Osmiumtetroxyd im Wasserstoffstrome verdunsten und leitet das Gasgemenge durch ein glühendes Rohr. Das Osmium scheidet sich dann als metallglänzender Ring aus. Den Wasserstoff kann man durch Kohlenoxyd ersetzen.

Wenn man die Lösung von Ueberosmiumsäure in Ammoniak mehrere Stunden lang auf 40—50° erwärmt; so tritt unter Entwickung von Stickstoff Dunkelfärbung ein, indem sich eine ammoniakalische Lösung von Osmiumsesquioxyd bildet. Beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks scheidet sich braunes ammoniakhaltiges Oxyd (eine Osmiumbase) aus. Man löst dasselbe in Salzsäure, verdampft die Lösung unter Zusatz von etwas Salmiak zur Trockne und glüht den Rückstand in einer Retorte, so lange als sich noch Salzsäure, Stickstoff und Salmiakdämpfe entwickeln. Das Osmium bleibt als poröse, bläulich graue Metallmasse zurück [BERZELIUS (2)].

Wenn die ammoniakalische Ueberosmiumsäurelösung mit Salmiak und Natriumcarbonat zur Trockne verdampft und der schwach geglühte Rückstand mit Wasser ausgelaugt wird, so hinterbleibt das Osmium als schwarzes Pulver [WÖHLER (3).]

CLAUS und JACOBI (4) empfehlen, aus der Lösung der Ueberosmiumsäure mittelst Schwefelwasserstoffs Osmiumsulfid oder -oxysulfid zu fällen. Dieses wird, mit Kochsalz gemischt, im Chlorstrome erhitzt (s. Bd. V., pag. 368). Das entstandene Natriumosmiumchlorid wird mit Wasser extrahirt, mit Salmiak in schwer lösliches Ammoniumosmiumchlorid umgesetzt, aus welchem dann durch Erhitzen im bedeckten Tiegel schwammförmiges Osmium erhalten wird.

Nach DEVILLE und DEBRAY (5) wird gefälltes Schwefelosmium, welches bei mässiger Temperatur getrocknet worden ist, im Kohletiegel, der in einen gut bedeckten Tiegel aus feuerfestem Thon eingesetzt ist, vier bis fünf Stunden lang auf Nickelschmelzhitze erhitzt. Das Osmium bleibt in glänzenden, bläulichweissen Metallstückchen zurück.

FREMY (6) erhält metallglänzendes Osmium, indem das aus einer Lösung von osmiumsaurem Kalium mittelst Salmiak gefällte Osmiumchlorür-Ammoniak im Wasserstoffstrome geglüht wird. Das osmiumsaure Kalium erhält man dureh Reduction des gelösten überosmiumsauren Salzes mittelst Alkohols, welcher dabei in Aldehyd übergeht.

Eigenschaften. Das durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene Osmium bildet metallglänzende Blättchen vom Vol.-Gew. 10. Das in Form eines schwarzen Pulvers erhaltene zeigte das Vol.-Gew. 7. Diese Zahlen entsprechen keineswegs dem hohen specifischen Gewichte des Osmium-Iridiums (19.5 bis 21.1), welches um so specifisch schwerer ist, je mehr Osmium darin vorhanden ist. DEVILLE und DEBRAY haben in der That durch starkes Glühen des aus Schwefelosmium erhaltenen Metalls, bis auf die Schmelzhitze des Rhodiums, dasselbe in viel dichterem Zustande, vom Vol.-Gew. 21.3 bis 21.4 erhalten. Schmilzt man

---

pag. 1839. 10) HUGGINS, Phil. Transact. 154, pag. 139. 11) THALÈN, Mem. sur la détermin. des longueurs d'onde 1868. 12) DEBRAY, Mon. scient. 1882, pag. 1228. 13) WÖHLER, Ann. 140, pag. 256. 14) MALLET, Sillim. Amer. Journ. (2) 29, pag. 49. 15) DEVILLE u. DEBRAY, Compt. rend. 78, pag. 1502; Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 400. 16) DÖBEREINER u. WEISS, Ann. Pharm. 14, pag. 17, 251. 17) CLAUS, Peterrb. akad. Bull. 1, pag. 119. 18) E. v. MEYER, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 77. 19) HAMPE, Chem. Zeitschr. 11, pag. 1549; 12, pag. 23. 20) CLAUS u. JACOBI, N. Petersb. akad. Bull. 6, pag. 152. 21) CLAUS, N. Petersb. akad. Bull. 6, pag. 286. 22) CLAUS, Journ. prakt. Chem. 34, pag. 173, 424. 23) GIBBS, Sillim Amer. Journ. (2) 31, pag. 70. 24) CLAUS, POGG. Ann. 65, pag. 202. 25) FRITZSCHE u. STRUVE, Petersb. acad. Bull. 6, pag. 81; Journ. prakt. Chem. 41, pag. 97. 26) GERHARDT, Journ. Pharm. (3) 12, pag. 304; Jahresber. 1848, pag. 462. 27) GIBBS u. GENTH, Amer. chem. Journ. 3, pag. 233. 28) H. ROSE, Handbuch der analytischen Chemie.

Osmium mit 8 Thln. Zinn im Kohletiegel zusammen, so löst es sich im Zinn, und beim langsamen Erkalten scheidet es sich in kleinen, sehr harten, blauschillernden, regulären Krystallen oder vielleicht sehr stumpfen Rhomboëdern aus, die beim Auflösen des Zinns in Salzsäure und Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome rein erhalten werden. Diese Krystalle haben nach DEVILLE und DEBRAY das Vol.-Gew. 22.477. Danach ist das Osmium der schwerste aller bekannten Körper. Beim Behandeln von Osmiumzink mit Salzsäure bleibt das Osmium als amorphes, leicht entzündliches Pulver zurück. Destillirt man aber das Zink ab und erhitzt das Osmium im Kohletiegel auf Rhodiumschmelzhitze, so bleibt es, ohne Anzeichen von Schmelzung zu zeigen, in sehr dichtem Zustande zurück und so hart, dass es Glas ritzt.

Die specifische Wärme des Osmiums ist nach REGNAULT 0.031. Daraus ergiebt sich die Atomwärme 5.94 für Os = 191, 6.22 für Os = 200.

Das Osmium oxydirt sich sehr leicht zu Ueberosmiumsäure. In fein verteiltem Zustande zeigt es schon bei gewöhnlicher Temperatur den stechenden Geruch dieses Oxyds. In dichtem Zustande, wenn es einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war, verbrennt das Osmium noch nicht beim Schmelzpunkte des Zinns. Fein verteilt wird es auch von Salpetersäure und Königswasser zu Ueberosmiumsäure oxydirt, dagegen findet dies nicht statt, wenn es stark geglüht war. Auch durch Schmelzen des Osmiums mit Kalihydrat wird dasselbe zu Ueberosmiumsäure oxydirt. Ein Zusatz von Salpeter oder Kaliumchlorat befördert die Bildung von überosmiumsaurem Kalium. Beim Erhitzen im Chlorstrom vereinigt sich das Osmium direkt mit Chlor.

Das Atomgewicht des Osmiums bestimmte BERZELIUS (7) durch Reduction des Kaliumosmiumchlorids im Wasserstoffstrom und Wägung des entstandenen Chlorkaliums zu 198.7. FREMY (8) fand durch Verbrennung einer gewogenen Menge Osmium zu Ueberosmiumsäure das Atomgewicht 199·55. Nach K. SEUBERT (9) sind diese Zahlen, sowie das von CLAUS und JACOBI benutzte Atomgewicht 199·4, viel zu hoch. Aus der Analyse von Ammonium- u. Kaliumosmiumchlorid fand er im Mittel 191·12. Diese Zahl entspricht besser dem periodischen System der Elemente, nach welchem das Atomgewicht des Osmiums kleiner als dasjenige des Iridiums sein muss.

Osmium verhält sich in seinen Verbindungen 2-, 4-, 6- und 8-wertig.

Das Spectrum des Osmiums ist von HUGGINS (10) untersucht worden. Es treten Linien im Orange, Gelb, Grün und Indigo zwischen den Wellenlängen 6460 und 4260 auf. Nach THALÈN (11) hat die stärkste im Indigo befindliche Linie die Wellenlänge 4422.

Legirungen.

Osmiumkupfer und Osmiumgold wurden von TENNANT als sehr dehnbare Legirungen beschrieben, welche nicht in Königswasser löslich sind. Bei Destillation der Lösung geht Ueberosmiumsäure über.

Osmium-Iridium kommt in der Natur als Bestandtheil des Platinerzes vor. Bei der Behandlung des letzteren mit Königswasser bleibt das Osmiridium neben Iridium-Platin ungelöst zurück. Dasselbe enthält noch Ruthenium und Rhodium, bisweilen auch Gold. Mineralogisch unterscheidet man wohl zwischen Osmiridium (Newjanskit) von der Zusammensetzung Ir_3Os bis IrOs und Iridosmium (Sisserskit) von der Zusammensetzung $IrOs_3$ bis $IrOs_4$. Beide Mineralien sind metallglänzend, zinnweiss bis stahlgrau und krystallisiren im hexagonalen System.

Nach DEBRAY (12) werden Osmium-Iridium-Legirungen, welche mit den natür-

lich vorkommenden identisch sind, dadurch erhalten, dass man Pyrit mit beiden Metallen zusammenschmilzt und die Schmelze mit Salzsäure, dann mit Salpetersäure behandelt.

Das Osmium-Iridium bildet das Material sowohl zur Darstellung der Iridiums, als auch des Osmiums, Rhodiums und Rutheniums und deren Verbindungen. Es wird wegen seiner Stärke wohl zur Herstellung von Schreibfederspitzen benutzt. JOHNSON empfiehlt das Osmiridium wegen seiner Härte, Unbiegsamkeit und des fehlenden Magnetismus als Material zu Zapfen von Compassnadeln. 1 Cub. Zoll californisches Osmiridium (11 Unzen oder 311 Grm.) kostet 2750 Dollars.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Osmiumoxydul, OsO. Das wasserfreie Oxydul entsteht nach CLAUS und JACOBI, wenn man ein Gemenge von schwefligsaurem Osmiumoxydulkali, oder Osmiumoxydul, mit Natriumcarbonat im Kohlensäurestrom erhitzt und die Masse mit Wasser auslaugt. Es bildet ein grauschwarzes Pulver, welches in Säuren unlöslich ist.

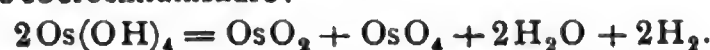
Das gewässerte Oxydul erhielt BERZELIUS durch Fällen von Osmiumchlorür mit Kalihydrat. Da das Chlorür aber Osmiumchlorid und Wasser enthielt, so war auch das Hydroxydul nicht rein (CLAUS). Aus der Lösung von Kalium-Osmiumchlorür wird durch Kalilauge schwarzgrünes Osmiumhydroxydul gefällt, welches aber durch Auswaschen nicht frei von Alkali zu erhalten ist.

Es bildet sich ferner, wenn schwefligsaures Osmiumoxydul längere Zeit mit höchst concentrirter Kalilauge unter Luftabschluss erhitzt wird. Der blauschwarze Niederschlag zieht ebenso leicht wie Eisenhydroxydul den Sauerstoff der Luft an (CLAUS und JACOBI).

Osmiumsesquioxyd, Os_2O_3, entsteht nach CLAUS nnd JACOBI, wenn man Kalium-Osmiumsesquichlorid $6KCl \cdot Os_2Cl_6 + 6H_2O$ mit Natriumcarbonat schwach im Kohlensäurestrom erhitzt. Beim Auslaugen der Masse mit Wasser bleibt das Oxyd als schwarzes, in Säuren nicht lösliches Pulver zurück.

Osmiumhydroxyd, $Os_2(OH)_6$, wird aus der wässrigen Lösung von Kalium-Osmiumsesquichlorid durch Alkali als braun-röthlicher Niederschlag gefällt, der theilweise in Kali löslich ist, beim Sieden der Lösung aber dunkler gefärbt wieder ausfällt. In Säuren ist das Hydroxyd auch nach dem Trocknen löslich. Der von FREMY als Oxyd angesehene braune Niederschlag, welcher aus einer Lösung von Osmiumsäuresalz durch Säurezusatz gefällt wird, ist nach CLAUS Hydroxyd.

Osmiumbioxyd, OsO_2, entsteht nach BERZELIUS durch Erhitzen eines Gemenges von Kalium-Osmiumchlorid mit Natriumcarbonat im Kohlensäurestrom. Beim Auslaugen der Masse mit Wasser und Salzsäure, um anhaftendes Alkali völlig zu beseitigen, bleibt das Bioxyd als schwarzgraues, unlösliches Pulver zurück. CLAUS und JACOBI haben das Bioxyd in Form dunkel kupferrother, metallglänzender Stücke erhalten, indem sie das dem Bioxyd entsprechende Hydrat $Os(OH)_4$ im bedeckten Tiegel stark erhitzten. Dabei entweichen Wasser, Wasserstoff und Ueberosmiumsäure:



$$2Os(OH)_4 = OsO_2 + OsO_4 + 2H_2O + 2H_2.$$

Auch BERZELIUS erhielt das Bioxyd durch Glühen dieses Hydrates im Kohlensäurestrome. Das Bioxyd kann bis auf Rothglut ohne Zersetzung erhitzt werden; beim Erhitzen mit brennbaren Körpern verpufft es; durch Wasserstoff wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt.

Osmiumbioxydhydrate. Nach FREMY (8) entsteht das Hydrat $OsO_2 \cdot$

H_2O oder $OsO(OH)_2$, wenn man das Tetrahydroxyd $Os(OH)_4$ auf 200° im trockenen Stickstoffgas erhitzt.

Das Hydrat $OsO_2 \cdot 2H_2O$ oder $Os(OH)_4$ wurde von CLAUS und JACOBI durch Zusatz von stark verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von osmiumsaurem Kalium, von FREMY durch Zusatz von Salpetersäure erhalten, wobei zugleich Ueberosmiumsäure entsteht:



$$2K_2OsO_4 + 4HNO_3 = 4KNO_3 + Os(OH)_4 + OsO_4.$$

Das niederfallende Hydroxyd bildet eine schwarze, lockere, etwas schleimige Masse, die beim Trocknen stark zusammenschrumpft zu sehr schweren braunschwarzen Stücken von schwachem Kupferglanz Das feuchte Hydrat löst sich leicht, das getrocknete schwierig in Salzsäure. In Salpetersäure und Schwefelsäure ist es nicht ohne Oxydation löslich. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist anfangs purpurfarben, wird dann gelbbraun, grün und beim Erhitzen bräunlich gelb. Zink fällt aus dieser Lösung Osmiummetall in schwarzen Flocken [WÖHLER (13)].

Osmiumtrioyyd, Osmiumsäure, osmige Säure ist nur in Form von Salzen bekannt. Eine von MALLET (14) erhaltene, als ein Gemisch von Osmiumtri- und tetraoxyd angesehene gelbliche destillirbare Masse scheint etwas anderes gewesen zu sein.

Osmiumtetraoxyd, Ueberosmiumsäure, OsO_4. Je nach seiner lockeren oder dichten Beschaffenheit oxydirt sich das Osmium mehr oder weniger leicht. Das Verbrennungsprodukt ist OsO_4. Auch die niedrigeren Oxyde des Osmiums verflüchtigen sich als Ueberosmiumsäure, wenn sie an der Luft erhitzt werden (BERZELIUS). Nach CLAUS zersetzt Osmium in der Hitze Wasserdampf unter Bildung von Ueberosmiumsäure. Auch beim Lösen der Osmiumoxyde und des Osmiums (nur das sehr kräftig geglühte Metall ist unlöslich) in Salpetersäure oder Königswasser entsteht Ueberosmiumsäure; ferner, wenn Chlorosmiumdampf, mit Chlorgas gemischt, in Kalkmilch geleitet wird (BERZELIUS), oder wenn Chlor in Kalilauge geleitet wird. in welcher Osmiumhydroxyd suspendirt ist (CLAUS). Bei der Zersetzung von osmiumsaurem Kalium durch verdünnte Säuren entsteht Ueberosmiumsäure neben Osmiumhydroxyd (s. oben).

Zur Darstelluug erhitzt man Osmium, das man in die erste Kugel einer Doppelkugelröhre gebracht hat, gelinde im Sauerstoffstrome, oder man schmilzt 3 Thle. Osmium-Iridium mit 1 Thl. Salpeter zusammen, laugt die erkaltete Masse mit Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure und destillirt die Ueberosmiumsäure ab.

Das Tetroxyd sublimirt in langen, farblosen, durchsichtigen, nach MALLET (14) monoklinischen Nadeln. Die nach dem Schmelzen wiedererstarrte weisse, krystallinische Masse lässt sich bei Handwärme wie Wachs biegen. Die Säure schmilzt schon unter 100° und siedet bei einer nur wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Die Dampfdichte wurde von DEVILLE und DEBRAY zu 8·89 und 8·88 (bei 246 und 285°) bestimmt, entsprechend der Formel OsO_4. Der Dampf riecht furchtbar stechend, schon in geringer Menge greift derselbe Augen und Lungen heftig an [DEVILLE und DEBRAY (15)]. Nach DEVILLE, der beim Arbeiten mit Ueberosmiumsäure beinahe sein Augenlicht verlor, kann mit 1 Milligrm. Osmium die Atmosphäre eines Raumes von 100 Cbcm. vergiftet werden. Beim Arbeiten mit diesem Körper ist desshalb äusserste Vorsicht nothwendig. Als Gegenmittel empfiehlt CLAUS, sofort Schwefelwasserstoff einzuathmen.

Die Ueberosmiumsäure lässt sich unzersetzt im Wasserstoffstrome eindampfen. Beim Hindurchleiten des Gasgemenges durch ein an einer Stelle glühendes

Glasrohr tritt aber an dieser Reduction zu Metall ein. Auf glühenden Kohlen verpufft die Säure wie Salpeter (THENARD).

Die Säure löst sich langsam, aber reichlich in Wasser. Die Lösung riecht stark, sie reagirt nicht sauer. Alkohol und Aether wirken gleichfalls lösend; aus den Lösungen scheidet sich allmählich Osmiumhydroxyd ab. Auch in wässriger Lösung wird die Säure durch viele Körper zu Metall oder schwarzem Hydroxyd reducirt, so durch Phosphor, durch fast alle Metalle, auch Quecksilber, welches ein Amalgam bildet, durch Silber, welches sich schwärzt, nicht aber durch Gold, Platin, Rhodium und Iridium (TENNANT), ferner durch Eisenvitriol, Zinnchlorür, viele organische Stoffe, wie Ameisensäure, [DÖBEREINER und WEISS (16)], Talg und fette Oele (BERZELIUS), Rohrzucker, Stärkemehl (BUTLEROW), Gerbsäure (TENNANT) u. a. m. Schweflige Säure färbt die wässrige Lösung gelb, braun, grün, dann tiefblau. Verdampft man diese Flüssigkeit, so erhält man eine blaue Masse, aus welcher Wasser Schwefelsäure auflöst. Vielleicht entstehen nach einander die Sulfite des Osmiumoxyds, -sesquioxyds und -oxyduls (CLAUS und JACOBI). Ammoniak in starkem Ueberschuss bildet allmählich unter Stickstoffentwicklung einen braunschwarzen Niederschlag von Osmiumhydroxydammoniak und eine braune Lösung (CLAUS). Schwefelwasserstoff zersetzt das trockene Osmiumtetraoxyd schon in der Kälte in Schwefelosmium und Wasser (BERZELIUS); aus der reinen wässrigen Säurelösung fällt Schwefelwasserstoff Osmiumoxysulfid, aus der mit Salzsäure versetzten Osmiumsulfid, OsS_4 [CLAUS (17).] Das Osmiumtetraoxyd zeigt nur sehr schwach saure Eigenschaften, treibt z. B. die Kohlensäure aus den Carbonaten nicht aus. Es bildet unkrystallisirbare Salze, von denen nur die Alkalisalze in der Glühhitze beständig sind. Die Lösungen der Salze sind rothgelb.

Verbindungen mit Schwefel.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmium und Schwefel verbrennt das Osmium im Schwefeldampf zu Schwefelosmium (BERZELIUS).

Osmiumbisulfid, OsS_2, wird durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Kaliumosmiumchlorid, (CLAUS), sowie aus osmiumsaurem Kalium unter Bildung von Kaliumbisulfid (FREMY) gefällt. Es bildet eine dunkelgelbbraune Masse, welche in Wasser spärlich mit gelber Farbe löslich ist.

Ein Sulfid, $OsS_2 \cdot OsS_3$, entsteht nach BERZELIUS durch Glühen des Osmiumtetrasulfids im Vacuum. Es giebt beim Glühen im Wasserstoffstrom nur schwierig den Schwefel vollständig ab.

Osmiumtetrasulfid, OsS_4. Die wässrige Lösung der Ueberosmiumsäure wird nach BERZELIUS durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt, aber erst bei Säurezusatz tritt Fällung des Sulfids ein. Der Niederschlag ist nach E. v. MEYER (18) ein Oxysulfid von der Zusammensetzung $Os_3S_7O_5 + 3H_2O$, welches an der Luft zu $2OsSO_3 + 3H_2O$ wird. Nach BERZELIUS giebt der nach dem Trocknen schwarze Niederschlag beim Glühen in einer luftleeren Retorte Schwefel aus und wird zu grauem metallglänzenden $OsS_2 \cdot OsS_3$. Der aus einer Lösung von Ueberosmiumsäure in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag ist Tetrasulfid, OsS_4; es ist sehr wasserreich; beim Trocknen geht ein Theil Schwefel in Schwefelsäure über; bei Temperaturen über 100° verbrennt der Körper leicht zu schwefliger Säure und Ueberosmiumsäure. Salpetersäure oxydirt denselben sehr leicht. Beim Glühen in Wasserstoff entsteht zunächst $OsS_2 \cdot OsS_3$, dann Osmiummetall.

Osmiumoxysulfid, $OsOS_3$ (?) wird nach CLAUS aus der wässrigen, nicht angesäuerten Lösung von Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Verbindungen mit den Halogenen.

Osmiumchlorür, $OsCl_2$. Chlorgas wirkt in der Kälte nicht auf Osmium ein. Beim Erhitzen von Osmium und Chlor in einer langen Röhre bildet sich

zunächst ein dunkelgrünes Sublimat von Osmiumchlorür, dann ein gelber Dampf des leichter flüchtigen Osmiumchlorids, das sich in grösserer Entfernung als rothes Sublimat absetzt. Das dunkelgrüne Chlorür ist wasserhaltig; schliesst man alle Feuchtigkeit aus, so erfolgt ein schwarzer Anflug von wasserfreiem Chlorür. Dieses, sowie das rothe Chlorid bilden sich aber nur in geringer Menge, das meiste Osmium widersteht dem Chlor. Das dunkelgrüne Chlorür ist zerfliesslich; es giebt mit Wasser eine schöne grüne Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser entfärbt und zersetzt wird, indem sich Osmium abscheidet und Salzsäure und Ueberosmiumsäure in Lösung sind. Das Chlorür löst sich auch in Alkohol und in Aether. Die ätherische Lösung derselben leitet die Elektricität nicht; wohl aber die wässrige, wenig die alkoholische. Am negativen Pol scheidet sich Osmiumhydroxyd ab [HAMPE (19)]. Frisch ausgewaschenes Osmiumoxydulhydrat löst sich in Salzsäure mit indigblauer Farbe, die aber rasch in violett, dunkelroth und gelb übergeht, indem sich successive Sesquichlorid und Chlorid bilden. Durch Einwirkung reducirender Substanzen werden die Lösungen der höheren Chloride wieder blau [CLAUS und JACOBI (20).]

Die Lösung des Chlorürs in einer Chlorkaliumlösung enthält ein Doppelchlorür und wird nicht durch Verdünnung zersetzt.

Osmiumsesquichlorid, Os_2Cl_6. Die Lösung dieses Chlorids, die sich, wie angegeben, vorübergehend bildet, ist braun bis purpurroth. Für sich scheint das Chlorid nicht darstellbar zu sein, bildet mit Chlormetallen aber gut charakterisirte Doppelsalze (CLAUS und JACOBI). Durch Behandeln der salzsauren Lösung von Ueberosmiumsäure mit Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs und Eindampfen der Flüssigkeit im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure erhält man einen purpurfarbenen glänzenden Firniss, der vielleicht das Sesquichlorid darstellt (BERZELIUS).

Kalium-Osmiumsesquichlorid, $Os_2Cl_6 \cdot 6KCl + 6H_2O$. Wenn man ein Gemenge von Osmiumpulver und Chlorkalium im Chlorstrom stark erhitzt, so erhält man durch Auslaugen der Masse mit Wasser eine Lösung, aus welcher sich zunächst Kaliumosmiumchlorid ausscheidet, worauf die röthliche Mutterlauge neben Chlorkalium Krystalle des obigen Doppelchlorids liefert (CLAUS und JACOBI). Ferner entsteht das Salz, wenn man in der concentrirten wässrigen Lösung von Ueberosmiumsäure hinreichend Kalihydrat löst, dann Ammoniak hinzusetzt und die gelbgewordene bisher rothbraune Lösung mit Salzsäure sättigt, bevor sich osmiumsaures Kalium ausgeschieden hat. Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Auf dem Boden der Schale ist das Doppelchlorid ausgeschieden, während Chlorkalium und Salmiak die oberen Schichten bilden. Letztere werden möglichst entfernt, und das Doppelsalz wird durch geringe Mengen eiskalten Wassers ausgezogen. Es bildet dunkelrothe oder rothbraune Krystalle, die an der Luft unter Verlust von 3 Mol. Wasser verwittern und dabei hell rosaroth werden. Bei 150 bis 180° geht der Rest Krystallwasser fort. Das Salz löst sich äusserst leicht in Wasser mit tief kirschrother Farbe. Auch in Alkohol ist das Salz leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von schwarzem Oxychlorid [CLAUS und JACOBI (21)].

Ammonium-Osmiumsesquichlorid, $Os_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 3H_2O$, entsteht nach CLAUS, wenn eine stark salzsaure Ueberosmiumsäurelösung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, wobei sie roth wird, und sodann mit Salmiak eingedampft wird. Das Salz löst sich in Wasser mit dunkelpurpurrother Farbe, welche

auf Zusatz von fixen Alkalien nicht verändert wird; in der Wärme wird durch das freiwerdende Ammoniak Reduction bewirkt. Beim Erhitzen des Salzes entweicht Salmiak und Osmium bleibt zurück (Berzelius).

Osmiumchlorid, Osmiumtetrachlorid, $OsCl_4$. Man erhält es als das flüchtigere Sublimat beim Erhitzen von Osmium in Chlorgas (s. Osmiumchlorür). Das dunkelrothe Pulver wird bei Zutritt von Feuchtigkeit zinnoberroth und krystallinisch und bildet dann gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln, die vielleicht reicher an Wasser sind als die rothen Krystalle, vielleicht einen anderen Chlorgehalt besitzen. Das Chlorid giebt mit wenig Wasser eine gelbe Lösung, die mit mehr Wasser, wie die des Chlorürs, unter völliger Entfärbung sich zersetzt (Berzelius). Salzsäure und besonders Chloralkalimetalle verzögern die Zersetzung. Osmiumhydroxyd löst sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelbraungrüner Farbe. Osmiumchlorid leitet die Elektricität nicht [Hampe (19)].

Osmiumoxychlorid fällt wahrscheinlich beim Sieden der verdünnten Lösung des Kaliumosmiumchlorids als schwarzer Niederschlag aus.

Kaliumosmiumchlorid. $OsCl_4 \cdot 2KCl$, entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen gepulvertem Osmium und Chlorkalium im Chlorstrome bis zum anfangenden Glühen (Berzeilus). Man behandelt das in der Hitze schwarze, nach dem Erkalten mennigrothe Pulver mit wenig kaltem Wasser, um überschüssiges Chlorkalium zu entfernen, löst den Rückstand in heissem Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Claus und Jacobi versetzen rohe, Salz- und Salpetersäure enthaltende Osmiumsäurelösung mit Chlorkalium, worauf Weingeist hinzugefügt und verdampft wird. Das Salz bildet dunkelbraune glänzende Oktaëder, welche ein zinnoberrothes Pulver geben. Es ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Weingeist fällt das Salz aus der Lösung als rothes Krystallmehl, indess nicht vollständig. Wässrige schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein (Unterschied von der analogen Iridiumverbindung). Das Salz verträgt gelindes Glühen. In höherer Temperatur wird Osmium daraus reducirt. Wird es mit Salpetersäure erhitzt, so destillirt Ueberosmiumsäure ab.

Natriumosmiumchlorid, $OsCl_4 \cdot 2NaCl + 2H_2O$, wird wie das Kaliumdoppelsalz dargestellt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in langen, orangefarbenen, rhombischen Prismen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind (Claus und Jacobi).

Ammoniumosmiumchlorid, $OsCl_4 \cdot (NH_4Cl)_2$, wird aus der Lösung des Natriumsalzes durch Salmiak als rothbrauner Niederschlag gefällt. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen schwarzbraune Oktaëder desselben Salzes (Claus und Jacobi). Beim Erhitzen des Salzes im bedeckten Tiegel oder im Wasserstoffstrome (Fremy) bleibt schwammförmiges Osmium zurück.

Ammonium-Osmiumhexachlorid, das Chlorammoniumdoppelsalz des Osmiumchlorids $OsCl_6$, entsteht nach Berzelius, wenn eine wässrige Ueberosmiumsäurelösung mit Ammoniak gesättigt, dann nach längerem Stehen bei Lichtabschluss mit Salzsäure übersättigt und mit Quecksilber versetzt wird, worauf der Geruch nach Ueberosmiumsäure sich verliert. Beim Verdunsten der Lösung scheiden sich braune dendritische Krystalle ab, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Nach Claus ist dies Salz indessen Ammonium-Osmiumsesquichlorid, $Os_2Cl_6 \cdot 4NH_4Cl + 3H_2O$.

Sauerstoffhaltige Salze.

Schwefligsaures Osmiumoxydul, Osmiosufit, $OsSO_3$. Wenn eine wässrige Lösung von Ueberosmiumsäure mit schwefliger Säure im Ueberschuss behandelt und dann eingedampft wird, so scheidet sich eine blaue gelatinöse Masse aus. Auch durch Zusatz von Natriumsulfat oder -carbonat wird diese Ausscheidung bewirkt. Dies Sulfit bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzblaues, luftbeständiges Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von Salzsäure aber ohne Entwicklung von schwefliger Säure mit blauer Farbe gelöst wird. Aus der Lösuug wird durch Kali oder Kaliumcarbonat das Salz unverändert gefällt; erst nach längerem Sieden mit sehr concentrirter Kalilauge bildet sich Kaliumsulfit und Osmiumhydroxydul. In feuchtem Zustande oxydirt sich das Salz an der Luft zu leicht löslichem Sulfat.

Kalium-Osmiosulfit, $OsSO_3 \cdot 2K_2SO_3 \cdot 2KHSO_3 + 4H_2O$. Wenn die wässrige Lösung von Kalium-Osmiumchlorid mit schwefligsaurem Kalium erhitzt wird, so scheidet sich das Doppelsulfit in Form weisser bis schwach rosenrother Krystallschuppen aus. In Wasser ist es nahezu unlöslich. Bei der Behandlung mit Salzsäure geht es in ein braunrothes, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Doppelsalz von Osmiumpyrosulfit und Chlorkalium von der Zusammensetzung $OsS_2O_5 \cdot 6KCl$ über [Claus (21)].

Schwefelsaures Osmiumoxydul, Osmiosulfat scheint das blaue lösliche Salz zu sein, welches aus dem Sulfit durch Oxydation entsteht. Beim Schmelzen von Osmiumiridium mit Kaliumbisulfat entsteht ein blaues, in Wasser lösliches Sublimat (Berzelius). Beim Lösen von Schwefelosmium in unzureichender Salpetersäure oder von Osmiumhydroxydul in Schwefelsäure entstehen Lösungen, die beim Abdampfen eine in Wasser, sowie in Alkohol leicht lösliche dunkelbraungrüne Masse geben. Die wässrige Lösung wird durch Alkalicarbonate nicht gefällt (Berzelius).

Phosphorsaures Osmiumoxydul, Osmiophosphat, $OsHPO_4$ (?), bildet sich nach Berzelius durch Verbrennen von Phosphorosmium oder Behandlung von Osmiumhydroxydul mit wässriger Phosphorsäure. Es stellt eine dunkelblaugrüne, in Wasser schwer lösliche Masse dar.

Schwefelsaures Osmiumoxyd, Osmisulfat. Beim Verdampfen der Lösung von Schwefelammonium in überschüssiger (kalter) Salpetersäure verflüchtigt sich etwas Ueberosmiumsäure, und es bleibt ein dunkelgelbbrauner Syrup, dessen wässrige Lösung sauer reagirt und durch Einwirkung von schwefliger Säure nicht blau, sondern nur etwas blasser wird. Die Lösung wird nicht durch Alkalien gefällt und giebt mit Chlorbarium einen gelben, osmiumhaltigen Niederschlag (Berzelius).

Osmiumsaures Kalium, Kaliumosmiat (früher osmigsaures Kalium, Kaliumosmit), $K_2OsO_4 + 2H_2O$. Wenn man zu einer Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge (überosmiumsaurem Kalium) Alkohol setzt, so tritt unter Aldehydbildung Reduction der Ueberosmiumsäure ein; die Flüssigkeit wird roth, dann farblos, und es scheidet sich sämmtliches Osmium als violetes, krystallinisches Kaliumosmiat aus. In Form grosser Oktaëder hat Fremy (6, 8) das Salz erhalten durch Vermischen einer stark alkalischen Lösung von Kaliumperosmiat mit Kaliumnitrit. Nach Claus (22) genügt ein Ueberschuss von Kali allein, um mit der Zeit, besonders beim Erwärmen, die Ausscheidung des Salzes aus der Lösung des überosmiumsauren Kaliums zu bewirken. Fremy giebt ferner an, dass eine Lösung von Kaliumperosmiat Osmiumsesquioxyd auflöse und sich in eine Lösung von Kaliumosmiat verwandle.

Das Salz ist in kaltem Wasser mit violetrother Farbe mässig löslich. In der Lösung tritt allmählig Zersetzung ein, rasch beim Erwärmen oder Behandeln des Salzes mit heissem Wasser, indem sich überosmiumsaures Kalium und Osmiumoxyd bilden. In absolutem und wässrigem Alkohol, sowie in Aether ist das Salz unlöslich. Alkohol bewirkt allmählig Reduction zu Oxyd. In starken Salzlösungen ist das Osmiat nur wenig löslich [Gibbs (23)]. Schwefelsäure scheidet aus der Lösung des Salzes Osmiumhydroxyd ab, indem zugleich Ueberosmiumsäure ent-

steht. Auch schweflige Säure bewirkt die Bildung von Ueberosmiumsäure, wobei ein schön indigblauer Niederschlag erfolgt. Wird die wässrige Osmiat-Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, so verschwindet die rothe Farbe sofort, und es bildet sich ein Körper, der nach FREMY Osmiamid, $OsO_2(NH_2)_2$, ist; Zusatz von Kali treibt aus der gelbbraunen Lösung Ammoniak aus.

Osmiumsaures Natrium wird wie das Kaliumsalz dargestellt, dem es in seinen Eigenschaften gleicht. Es ist in Wasser leichter löslich als das Kaliumsalz und deshalb schwierig krystallisirt zu erhalten. In Alkohol und Aether ist es unlöslich [FREMY (8)].

Osmiumsaures Barium, $BaOsO_4 + H_2O$, bildet sich nach CLAUS (22), wenn Ueberosmiumsäure mit heissem Barytwasser längere Zeit in verschlossener Flasche in Berührung bleibt, in Form schwarzer diamantglänzender Prismen. FREMY erhielt das Salz durch Fällen einer Lösung von osmiumsaurem Natrium mit Chlorbarium.

Auch osmiumsaures Calcium, Strontium und osmiumsaures Blei bilden nach FREMY unlösliche Niederschläge.

Ueberosmiumsaures Kalium, Kaliumperosmiat (früher Kaliumosmiat). Ueberosmiumsäure löst sich in Kalilauge zu einer tief rothgelben Flüssigkeit. Lässt man dieselbe neben Kalihydrat verdunsten, so bilden sich undurchsichtige Krystallwarzen, die in Wasser sehr leicht mit rothgelber Farbe löslich sind. Aus der concentrirten Lösung wird durch Salpetersäure weisse Ueberosmiumsäure gefällt, die allmählig durch Hydroxyd ($Os(OH)_4$) geschwärzt wird [WÖHLER (13)]. Nach FREMY (8) bildet die Ueberosmiumsäure mit Kali ein Salz, welches aber nur bei starkem Ueberschuss von Kali beständig ist; beim Verdünnen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung und Geruch nach Ueberosmiumsäure ein. CLAUS (4) giebt dagegen an, dass die Ueberosmiumsäure sich aus einer concentrirten kalischen Lösung zum grössten Theil abdestilliren lasse, während ein anderer Theil sich in Sauerstoff und osmiumsaures Kalium zerlege, welch letzteres beim Sieden in Ueberosmiumsäure, Osmiumhydroxyd und freies Kali zerfalle. Beim Durchleiten von Chlor durch Kalilauge, in welchem Osmiumhydroxyd suspendirt ist, destillirt ohne äussere Erwärmung bei etwa 60° Ueberosmiumsäure ab, auch bei starkem Ueberschuss an freiem Kali (CLAUS). Nach FREMY (6) ist die Lösung der Ueberosmiumsäure in Kalilauge farblos, wird aber durch Sauerstoff-Absorption braun. Beim Kochen der kalischen Ueberosmiumsäurelösung verflüchtigt sich, unter Bildung von osmiumsaurem Kalium, ein Osmiumoxyd, welches reicher an Sauerstoff ist, als die Ueberosmiumsäure. Die alkalische Lösung der Ueberosmiumsäure wird durch Weingeist oder Kaliumnitrit zu osmiumsaurem Salz reducirt. Sie löst Osmiumhydroxyd unter Bildung von osmiumsaurem Kalium (FREMY).

Die beim Schmelzen von Osmium mit Kalihydrat und Salpeter erhaltene schwarze Masse giebt beim Auslaugen mit Wasser eine tief rothgelbe Lösung, welche nach WÖHLER wesentlich überosmiumsaures Kalium enthält. Beim Eindampfen destillirt nur sehr wenig Ueberosmiumsäure über, aus der rückständigen Flüssigkeit scheiden sich Oktaëder von osmiumsaurem Kalium aus. Die davon abgegossene gelbe Flüssigkeit wird beim Einleiten von Kohlensäure allmählig farblos, dann violett unter Abscheidung eines grauvioletten Niederschlags und Freiwerden von Ueberosmiumsäure. Der Niederschlag löst sich mit violetter Farbe in viel Wasser unter Zurücklassung von wenig schwarzem Hydroxydul. Aus der Lösung fällt Salpetersäure ein schwarzes Oxyd und setzt Ueberosmiumsäure in Freiheit [WÖHLER (13)].

Ueberosmiumsaures Ammonium. Wird Ueberosmiumsäure mit Ammoniak übergossen, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung gelbe, festwerdende Tropfen aus. Die Masse löst sich in Wasser mit rothgelber Farbe und lässt sich unzersetzt aufbewahren, wenn kein überschüssiges Ammoniak zugegen ist (BERZELIUS).

Ueberosmiumsaures Calcium. Nach TENNANT bildet wässrige Ueberosmiumsäure mit Kalk eine hellgelbe Lösung, in welcher Galläpfeltinctur einen dunkelrothen Niederschlag hervorbringt. Ameisensäure bewirkt nach WEISS und DÖBEREINER (16) Reduction unter Fällung eines blauen Niederschlages.

Bleisalze fällen die Lösung des überosmiumsauren Calciums gelbbraun, Quecksilberlösungen weiss (TENNANT).

Verbindungen mit Phosphor und Stickstoff, Osmiumbasen.

Osmiumphosphid. Osmium vereinigt sich mit Phosphor beim Glühen unter Feuererscheinung. Nach starkem Glühen ist die Verbindung weiss und metallglänzend, nach schwachem schwarz. Sie entzündet sich bisweilen an der Luft von selbst und verbrennt ohne Geruch nach Ueberosmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul (BERZELIUS).

Osmiumnitrid. Wenn man über das aus osmiumsaurem Kalium durch Salpetersäure gefällte Oxyd, welches hartnäckig etwas Salpetersäure zurückhält, Wasserstoff leitet, so bleibt ein messinggelber Körper zurück, welcher nach CLAUS (24) wahrscheinlich Osmiumstickstoff ist.

Osmiamsäure, Osmam-Osmiumsäure, $H_2N_2Os_2O_5$ oder $Os_2O_3N_2(OH)_2$. Diese von FRITZSCHE und STRUVE (25) entdeckte Säure entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Ueberosmiumsäure, am leichtesten bei Gegenwart von Kali, da in diesem Falle das stabile und schwer lösliche Kaliumsalz gebildet wird.



$$2OsO_4 + 2NH_3 = Os_2O_3N_2(OH)_2 + O + 2H_2O.$$

CLAUS giebt die Bildungsgleichung



$$6OsO_4 + 8NH_3 = 3Os_2O_3N_2(OH)_2 + 2N + 9H_2O.$$

FRITZSCHE und STRUVE geben indess an, dass bei der Bildung eine Gasentwicklung nicht auftrete; auch Oxydationsprodukte des Ammoniaks, salpetrige oder Salpetersäure, entstehen nicht. Dies veranlasste GERHARDT (26), nicht 5, sondern 6 At. Sauerstoff in der Säure anzunehmen, deren Formel dann $H_2N_2Os_2O_6$ oder $Os_2O_4N_2(OH)_2$ sein würde, obgleich die Analysen der Salze besser auf die erstere Formel passen. Die Constitution des Radicals $Os_2O_3N_2$ ist noch nicht aufgeklärt.

Man erhält die Säure in wässriger Lösung durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Salzsäure. In verdünntem Zustande hält sich die gelbe Lösung längere Zeit hindurch unzersetzt; beim Concentriren wird sie braun und sersetzt sich unter Gasentwicklung und Ausscheidung eines schwarzen osmiumhaltigen Körpers. Die wässrige Säure zersetzt Carbonate, auch Chlorkalium. Zink löst sich darin unter schwacher Gasentwicklung und Abscheidung eines schwarzbraunen Körpers in geringer Menge, wobei Geruch nach Ueberosmiumsäure auftritt. Säuren zersetzen in der Kälte weder die wässrige Säure, noch die Salze; in der Wärme erfolgt Zersetzung unter Bildung von Ueberosmiumsäure.

Osmiamsaures Kalium, $K_2N_2Os_2O_5$, entsteht, wie oben angegeben. Das Salz scheidet sich als gelbes, körnig krystallinisches Pulver aus. CLAUS und JACOBI empfehlen, Kahlihydrat in sehr verdünnter Ueberosmiumsäure zu lösen, dann $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen und rasch einzudampfen. Sobald das Salz sich auszuscheiden beginnt, stellt man die Lösung zur Krystallisation hin. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen noch mehr Salz. Dasselbe lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; es bildet citronengelbe Pyramiden des tetragonalen Systems. Es zersetzt sich oberhalb 180° plötzlich unter Explosion. Auch in Weingeist ist das Salz löslich, Aether löst es nicht. Schwefelammon scheidet Osmiumsulfid ab. Concentrirte Salzsäure wirkt heftig ein unter Chlorentwicklung und färbt sich purpurroth; dabei entstehen zweierlei Arten kleiner rother Krystalle. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entstehen krystallisirte grüne und rothe Körper neben Ueberosmiumsäure (FRITZSCHE und STRUVE).

Osmiamsaures Natrium ist wie das Kaliumsalz darzustellen, lässt sich aber wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht von überschüssigem Natron trennen. Besser ist es, das Silbersalz mit Kochsalzlösung zu zerreiben, bis das gelbe Silbersalz völlig in weisses Chlorsilber übergeführt ist, und das Filtrat neben Vitriolöl zu verdunsten. Das Salz bildet krystallwasserhaltige, ziemlich grosse Prismen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Osmiamsaures Ammonium entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Ueberosmiumsäurelösung. Die Lösung zersetzt sich aber rasch. Durch Wechselzersetzung des Silbersalzes mit Chlorammonium erhält man das Salz in grossen, wasserfreien Krystallen, die sich bei 125° unter Verpuffung zersetzen, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Osmiamsaures Barium, $BaN_2Os_2O_5$, wird aus dem Silbersalz wie das Natriumsalz dargestellt. Gelbe, glänzende Nadeln, welche bei 150° verpuffen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Osmiamsaures Blei. Auf Zusatz von salpetersaurem Blei zu der Lösung des Kaliumsalzes scheiden sich erst nach längerer Zeit einzelne, leicht zersetzbare Krystalle aus. Bei Anwendung des Natrium- oder Ammoniumosmiamats scheidet sich sogleich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der beim Auswaschen aber leicht schwarz wird.

Mit Chlorblei oder mit salpetersaurem Blei und etwas Salzsäure giebt osmiamsaures Kalium einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher eine Doppelverbindung von osmiamsaurem Blei und Chlorblei ist (FRITZSCHE und STRUVE).

Oxyosmiumchlorür-Ammoniak, $OsO_2Cl_2 \cdot 4NH_3$, oder Osmiamid-Chlorammonium, $OsO_2(NH_2)_2 \cdot 2NH_4Cl$, entsteht nach FREMY (6) als gelber krystallinischer Niederschlag, wenn die wässrige Lösung von osmiumsaurem Kalium mit Salmiak versetzt wird.



$$K_2OsO_4 + 4NH_4Cl = OsO_2(NH_2)_2 \cdot 2NH_4Cl + 2KCl + 2H_2O.$$

CLAUS und JACOBI (20) sehen den Körper als Osmiobiammoniakchlorür, $Os(NH_3)_4 \cdot Cl_2 + 2H_2O$, an. GIBBS und GENTH (27) bestätigen die von FREMY gegebene Zusammensetzung, schreiben die Formel aber $4NH_3 \cdot OsO_2 \cdot Cl_2$ (Osmyltetramindichlorid). Beim Glühen des Körpers bleibt reines Metall zurück. In Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, sowie in Salmiaklösung. Die wässrige Lösung zersetzt sich leicht, beim Kochen derselben entwickeln sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlages Dämpfe von Ueberosmiumsäure. Die Lösung giebt mit gelbem Blutlaugensalz eine schön violette Färbung, eine äusserst empfindliche Reaction (GIBBS).

Oxyosmiumhydroxydul-Ammoniak, Osmidiammoniumhydroxyd, $OsO_2 \cdot (NH_3)_4 \cdot (OH)_2$, ist vermuthlich in der gelben, alkalisch reagirenden Flüssigkeit enthalten, welche man durch Behandeln der vorigen Verbindung mit Silberoxyd und Wasser erhält [CLAUS (17)]. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Silberoxyd zersetzt sich die Osmiumbase leicht unter Bildung von Ueberosmiumsäure, Ammoniak und einem schwarzen Niederschlag. Leicht zersetzbarer Körper. Die Salze der Base erhält man am besten so, wie FREMY das Chlorid dargestellt hat, also durch Behandlung der Lösung von Kaliumosmiat mit der kalten Lösung des betreffenden Ammoniaksalzes, wobei sie sich als orangegelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche, leicht zersetzbare Niederschläge ausscheiden. GIBBS und GERTH beschreiben das Sulfat $OsO_2(NH_3)_4 \cdot SO_4 + H_2O$, ferner das Nitrat und Oxalat.

Oxyosmiumhydroxyd-Ammoniak, $OsO(OH)_2(NH_3)_2$. Dieser, von BERZELIUS als Osmiumsesquioxyd-Ammoniak beschriebene, Körper bildet sich, wenn man Osmiumtetroxyd in überschüssigem concentrirten Ammoniak löst und die rothgelbe Lösung in einer verschlossenen Flasche auf 40 bis 60° erwärmt, bis ein schwarzer Niederschlag sich anszuscheiden beginnt, worauf man die Flasche öffnet.



$$3OsO_4 + 10NH_3 = 3OsO(OH)_2(NH_3)_2 + 4N + 3H_2O.$$

Durch Eindampfen der dunkel gefärbten Lösung erhält man die Base vollständig. Dieselbe bildet ein braunschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen verpufft unter Entwickelung von Stickstoff und Wasserdampf, indem metallisches Osmium zurückbleibt. Der Körper ist in Wasser nicht, in Säuren, besonders Salzsäure, mit brauner Farbe löslich. Aus den Lösungen scheidet Kali oder Ammoniak die Base unverändert ab. Beim Eindampfen der Lösungen in Säure erhält man amorphe basische Salze, welche mit Wasser in noch basischere unlösliche und lösliche neutrale Salze zerfallen (Claus und Jacobi). Die Base löst sich auch in Kalilauge; beim Kochen der Lösung entweicht Ammoniak, und es scheidet sich Osmiumhydroxyd aus, das aber noch Ammoniak fest gebunden hält.

Osmiumchlorid-Ammoniak, das durch Lösen der vorigen Base in Salzsäure entstandene Salz, bildet eine braunschwarze amorphe Masse, die beim Erhitzen schmelzend sich aufbläht, Salzsäure entwickelt und Osmium zurücklässt. Sie löst sich theilweise in Wasser, sowie in Weingeist.

Salpetersaures Osmiumoxyd-Ammoniak, entsteht durch Lösen der Base in Salpetersäure, bildet nach dem Abdampfen der Lösung eine braune extractartige Masse, die leicht unter Sprühen verbrennt und in kaltem Wasser wenig löslich ist (Brezelius).

Analytisches Verhalten.

Wenn Osmiumverbindungen mit wenig Natriumcarbonat auf Platinblech vor dem Lötrohr geglüht werden, so entweicht Ueberosmiumsäure, die an ihrem Geruch erkennbar ist und die nicht-leuchtende Flamme leuchtend macht in Folge der Reduction zu Osmium.

Die Osmiumoxydulsalze oxydiren sich leicht höher. Die tiefblaue Lösung des Osmiumchlorürs wird bei Zutritt der Luft rasch violett, dann dunkelroth indem sich Sesquichlorid bildet, endlich gelb durch Tetrachloridbildung.

Aus den Lösungen der Osmiumsesquioxydsalze, (Os_2Cl_6CKCl), fällt Kalihydrat, und ebenso Kaliumcarbonat, ein bräunlich rothes Hydrat.

Das durch Ammoniak gefällte Hydrat ist stets ammoniakhaltig und im Ueberschuss von Ammoniak löslich.

Silbernitrat fällt alles Osmium als graubraunen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist.

Gerbsäure färbt die Lösung beim Erhitzen blau in Folge der Reduction zu Osmiumchlorür.

Aehnlich wirkt Alkohol mit einem Zusatz von Salzsäure.

Schwefelwasserstoff bewirkt sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefelosmium (Os_2S_3); ebenso Schwefelammon. Der Niederschlag ist im Ueberschuss der letzteren unlöslich.

In Osmiumdioxydsalzen (z. B. Kaliumosmiumchlorid, $OsCl_4 \cdot 2KCl$) bewirkt Kalilauge in der Kälte keine Zersetzung oder scheidet aus concentrirter Lösung unverändertes Salz aus. Beim Erwärmen findet Zersetzung statt, die Flüssigkeit wird blau, und plötzlich scheidet sich schwarzes Osmiumhydroxyd aus. Durch Alkohol wird die kalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt.

Ammoniak bewirkt erst beim Erhitzen oder nach längerem Stehen die Ausscheidung von schwarzem Osmiumoxyd. Wird Ammoniakflüssigkeit in starkem Ueberschuss auf einmal zu der Lösung gesetzt, so tritt eine weisse Trübung ein, und beim Erhitzen scheidet sich ein weissgelber Niederschlag aus, wahrscheinlich das Chlorid einer Osmiumbase (Claus).

Silbernitrat verursacht einen dunkelolivgrünen Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird Chlorsilber gelöst, während ein ziegelrother, krystallinischer Niederschlag herausfällt (CLAUS). Nach H. ROSE (28) entsteht ein schwarzer Niederschlag, der durch Ammoniak röthlich braun wird.

Mercuronitrat giebt nach CLAUS einen hellbraunrothen, nach H. ROSE einen gelblichweissen Niederschlag.

Essigsaures Blei giebt keine Reaction, ein Unterschied von allen übrigen Platinmetallen, mit Ausnahme des Platins selbst.

Kalium-Carbonat erzeugt in concentrirter Lösung eine hellbraune Fällung von unverändertem Salz, in verdünnten Lösungen nach längerer Zeit einen schwarzen Niederschlag von Osmiumbioxyd. Beim Erhitzen entsteht immer ein schwarzer Niederschlag.

Natriumcarbonat fällt das gelöste Salz nicht als solches; beim Erwärmen entsteht eine schwarze Fällung.

Ammoniumcarbonat scheidet in concentrirten Lösungen Salz aus; beim Erhitzen verflüchtigt sich das Ammoniumcarbonat, ohne eine Fällung zu bewirken.

Borax bringt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor; beim Erhitzen entsteht ein schwarzer Niederschlag. (Unterschied von Iridiumbioxydlösungen, welche durch Borax beim Erhitzen blau gefärbt werden und dann einen blauen Niederschlag zeigen).

Ameisensaures Natrium bewirkt beim Erwärmen Reduction zu schwarzem metallischem Osmium.

Ferro- und Ferricyankalium wirken ebenso.

Eisenvitriol bringt nach ROSE keine Veränderung hervor; nach CLAUS wird die Lösung entfärbt, und beim Erhitzen erfolgt Reduction.

Gerbsäure reagirt anfangs nicht; beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau (charakteristische Reaction, CLAUS).

Schwefelwasserstoff ruft nach längerem Stehen, sogleich beim Erhitzen, einen braunen Niederschlag von Schwefelosmium hervor; ebenso Schwefelammonium. Das Schwefelosmium ist im Ueberschuss des letzteren nicht ganz unauflöslich, wird aber durch Säuren aus dieser Lösung vollständig gefällt.

Die Alkalisalze der Osmiumsäure sind in Wasser mit violettrother Farbe löslich, in Alkohol unlöslich. Das Bariumsalz ist in Wasser unlöslich.

Durch Schwefelsäure wird Osmiumsäure sofort in Osmiumbioxydhydrat, welches hartnäckig Schwefelsäure zurückhält, und in Ueberosmiumsäure zerlegt. Auch schweflige Säure entwickelt Ueberosmiumsäure, bringt dann aber einen indigblauen Niederschlag hervor.

Salpetersäure oxydirt zu Ueberosmiumsäure. Zusatz von Ammoniak, dann von Chlorammonium bewirkt die Fällung von gelbem Osmiamid-Chlorammonium, das beim Glühen metallisches Osmium zurücklässt.

Die Ueberosmiumsäure ist durch den stechenden Geruch, auch in wässriger Lösung, leicht erkennbar. Auf Zusatz von Alkali verschwindet der Geruch in verdünnten Lösungen, aber nicht in concentrirter Lösung von Kalihydrat. Die dabei auftretende gelbe Farbe rührt vou der Bildung von überosmiumsaurem Kalium her.

Die Bestimmung des Osmiums ist schwierig wegen der Flüchtigkeit der Ueberosmiumsäure, in welcher Form man das Osmium bei Analysen gewöhnlich erhält. Bei geringen Mengen fällt man nach BERZELIUS am besten Schwefel-

osmium. Man neutralisirt die saure Lösung nahezu mit Kali oder Ammoniak füllt eine Flasche damit an und leitet Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss ein. Man verschliesst dann die Flasche und lässt dass Sulfid sich absetzen, was oft mehrere Tage dauert. Man decantirt, bringt den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet ihn sehr vorsichtig, damit er sich nicht entzündet, und wägt. Die Bestimmung ist nicht sehr genau, da das Osmiumsulfid etwas Wasser zurückhält und sich beim Trocknen etwas oxydirt.

Fritsche und Struve empfehlen, das getrocknete Sulfid zur Verjagung von überschüssigem Schwefel und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strom von Kohlensäure zu erhitzen und nach dem Wägen mittelst Königswassers vollständig zu oxydiren. Aus der Auflösung fällt man die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat und berechnet daraus die Menge Schwefel im Osmiumsulfid und somit das Osmium.

Claus giebt an, dass die Ueberosmiumsäure durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt wird, wenn die Lösung viel Salpetersäure und Salzsäure enthält, selbst wenn die Säuren durch Alkali neutralisirt werden. In diesem Falle ist es rathsam, die Auflösunng noch einmal der Destillation zu unterwerfen; die Ueberosmiumsäure verflüchtigt sich weit früher, als die anderen Säuren und kann deshalb gut von diesen getrennt werden.

Deville und Debray sättigen die durch Destillation erhaltene Lösung von Ueberosmiumsäure mit Ammoniak, leiten Schwefelwassertoff ein, erhitzen zum Kochen und filtriren das Sulfid. Aus diesem wird Osmiummetall reducirt, indem man das Sulfid in einen Kohletiegel bringt, diesen bedeckt in einen hessischen Tiegel setzt, den Zwischenraum mit Sand ausfüllt, den äusseren Tiegel auch bedeckt und das Ganze fünf Stunden lang der Nickel-Schmelzhitze aussetzt. Man erhält dann das Osmium metallisch glänzend, bläulichweiss und leicht zerreiblich.

Wenn die Menge des gelösten Osmiums erheblich ist, so fällt man es nach Berzelius am besten durch Quecksilber, nachdem man zu der Lösung so viel Salzsäure gesetzt hat, dass das Quecksilber sich mit dem Chlor verbinden kann. Es erfolgt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, einem pulverförmigen Osmiumamalgam und eingemengtem Quecksilber besteht. Man erhitzt denselben in einer Kugelröhre, wobei das Osmium als poröses schwarzes Pulver zurückbleibt. In dem Filtrat von dem Niederschlag ist noch etwas Osmium enthalten, das man gewinnt, indem man die Säure mit Ammoniak übersättigt, die Lösung zur Trockne eindampft und den Rückstand in einer Retorte erhitzt, wobei das Osmiumsalz zersetzt und das Quecksilber mit dem Chlorammonium als Doppelsalz verflüchtigt wird.

Döbereiner empfiehlt, das Osmium aus seinen Lösungen durch Ameisensäure zu reduciren, was nach H. Rose aber nicht immer gut gelingt.

Die Trennung des Osmiums von allen anderen Metallen ist, wenn man eine Lösung in Königswasser mit hinreichender Menge Salpetersäure hat, wegen der Flüchtigkeit der Ueberosmiumsäure durch Destillation leicht ausführbar.

R. Biedermann.

Oxalsäure und Derivate*). Verbindungen der zweiwerthigen Atomgruppe — CO — CO —, des »Oxalyls«.

---

*) 1) Bergmann, Dissertatio de acido sacchari. Upsal. 1776. 2) Ders., Opuscul. phys. et chem. I, pag. 251. 3) Fr. Ehrhard, Beitr. z. Naturk. I, pag. 76 (1787). 4) Kopp, Gesch. d. Chemie IV, pag. 354. 5) Savary, Dissertatio de sale acetosellae. Argentor. 1773. 6) Crell's

Oxalsäure, $C_2O_4H_2 = HO \cdot CO \cdot CO \cdot OH (+ 2H_2O)$.

Abgesehen von einer schon 1744 von HENKEL (21) gemachten Beobachtung, dass aus dem sogenannten Weinsteinspiritus durch Salpetersäure »ein saures, flüchtiges Salz« entstehe, wurde die Oxalsäure zuerst 1776 durch Oxydation von Zucker mittelst Salpetersäure dargestellt (1, 2), und zwar von SCHEELE (3, 4). Sie wurde daher Zuckersäure genannt. Das saure Kaliumsalz (Sauerkleesalz) war schon zu Anfang des 17. Jahrhunderts bekannt, wurde nämlich aus dem Saft des Sauerampfers und des Sauerklees (*Oxalis acetosella*) abgeschieden und als eine Art Weinstein betrachtet. Näher untersucht wurde es 1773 von SAVARY (5), der es als ein eigenartiges Salz erkannte, worauf 1779 WIEGLEB (6), das Vorhandensein einer eigenrthümlichen Säure in demselben nachwies und diese durch Sublimation abschied Erst 1784 erkannte SCHEELE (7) die Identität der Sauerkleesäure mit seiner Zuckersäure, für die dann die Bezeichnung Kleesäure oder Oxalsäure üblicher wurde. Nachdem BERZELIUS (8) 1812 das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff in der Oxalsäure bestimmt, aber ausserdem in der (wasserfrei gedachten) Säure einen kleinen Gehalt an Wasserstoff angenommen hatte, stellten 1816 DOEBEREINER (9) und DULONG (10) fest, dass in den wasserfreien oxalsauren Salzen kein Wasserstoff enthalten sei. DOEBEREINER betrachtete die Säure als aus gleichen Aequivalenten Kohlenoxyd und Kohlensäure zusammengesetzt und schlug für sie den Namen »kohlige Säure« vor. BERZELIUS bestätigte dann diese Zusammensetzung (22).

Die Oxalsäure ist die einfachste Dicarbonsäure und das erste Glied der homologen Reihe von Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$, welche man als die Oxalsäure- oder Bernsteinsäurereihe bezeichnet.

Vorkommen. Das Vorkommen freier Oxalsäure ist angeblich im *Boletus sulfureus* L. (von PESCHIER) und im Saft der Kichererbse, *Cicer arietinum* L. (von DEYEUX) beobachtet worden. In Form von Salzen ist sie im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet. LIEBIG hielt es für wahrscheinlich, dass sie das erste oder eines der ersten Assimilationsprodukte der Pflanze, also eine Vorstufe zu den Kohlehydraten sei. Diese Ansicht hat sich nicht bestätigt, vielmehr haben die neueren pflanzenphysiologischen Untersuchungen ergeben, dass die Oxalsäure in den Pflanzen als ein Produkt des regressiven Stoffwechsels betrachtet werden muss.

Saures oxalsaures Kalium findet sich namentlich in den verschiedenen Oxalis- und Rumex-Arten, das neutrale Natriumsalz in Salsola- und Salicornia-Arten (11). In weitester Verbreitung aber tritt das Calciumsalz, welches zuerst von SCHEELE (12) in der Rhabarberwurzel gefunden wurde (vergl. 67, 69), in den

---

Chem. Journ. (1779) 2, pag. 6. 7) CRELL's Chem. Annal. (1784) 2, pag. 112. 8) BERZELIUS, GILBERT's Ann. 40, pag. 250 (1812). 9) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 16, pag. 107 (1818). 10) DULONG, Ebend. 17, pag. 229. 11) DULONG, Ann. 16, pag. 86. 12) SCHEELE, CRELL's Chem. Ann. (1784) 2, pag. 553; (1785) 1, pag. 19. 13) FOURCROY u. VAUQUELIN, Journ. de physique 68, pag. 429. 14) C. SCHMIDT, Ann. 61, pag. 297. 15) BRACONNOT, Ann. chim. phys. 28, pag. 318. 16) SANDALL, Phil. Magaz. 16, pag. 449. 17) LIEBIG, Ann. 86, pag. 113. 18) GREG, Journ. pr. Chem. 62, pag. 379. 19) BREITHAUPT, GILBERT's Ann. 70, pag. 426. 20) RIVERO u. VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 18, pag. 207. 21) HENKEL, Kl. mineralog. u. chym. Schriften. Dresden 1744, pag. 307. 22) BERZELIUS, SCHWEIGG. Journ. 33, pag. 422 (1821). 23) E. SCHMID, Ann. 97, pag. 225. 24) SCHLEIDEN, Grundz. d. wissensch. Botanik, 1. Aufl. (1842), pag. 172. 25) HOPPE-SEYLER, Phys. Chem. 1881, pag. 824. 26) SCHREINER, Ann. 161, pag. 260. 27) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. de chimie 56, pag. 258. 28) LIEBIG, Ann. 119, pag. 11. 29) PELOUZE u. RICHARDSON, Ann. 26, pag. 63. 30) DRECHSEL, Ann. 146, pag. 140.

verschiedenen Theilen der meisten Pflanzen auf (13, 23, 24, 79). In Runkelrübenblättern (70), in den meisten Pilzen (65), in den Kartoffeln (71), während der Periode der kräftigsten Vegetation ist das oxalsaure Calcium in dem Zellinhalt vollständig gelöst; später scheidet es sich in den Zellen zum Theil in mikroskopischen Krystallen ab (14). In gewissen, auf Kalkstein wachsenden Flechten ist es besonders reichlich vorhanden (15). Durch Verwesung solcher Flechten gelangt es in die Dammerde, oder kann mit verschiedenem Krystallwassergehalt besondere Mineralien bilden: Whewellit (16, 43), Thierschit (17), Conistonit (18). Das in Braunkohlenlagern vorkommende Mineral Humboldtit (Eisenresin, Oxalit) besteht aus oxalsaurem Eisenoxydul (19, 20). Oxalsaures Ammoniak findet sich im Peru-Guano (27, 28, 63).

Auch im Thierkörper kommt oxalsaures Calcium vor, so im Harn (25, 75), aus welchem es sich zuweilen in Form von Sedimenten oder von den als Maulbeersteine bezeichneten Blasensteinen abscheidet, ferner in der Allantoisflüssigkeit und im Schleim der Gallenblase. Reichliche Mengen wurden im Maikäfer gefunden (26).

Bildung. Die Oxalsäure ist eines der häufigsten Produkte der energischen Oxydation organischer Substanzen, namentlich bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Königswasser (83), oder bei gelindem Schmelzen mit Alkalien. Auf einfachem Wege entsteht sie z. B. aus Aethylenglycol (44), oder Alkohol (2, 84, 85) durch Salpetersäure, aus Aethylen durch Kaliumpermanganat (68), bildet sich aber bei geeigneter Wahl des Oxydationsmittels auch aus den meisten höher zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen, so aus fetten Oelen (53), aus Rohrzucker (1, 36), Milchzucker (50) und anderen Zuckerarten bei der Behandlung mit Salpetersäure, aus Benzol durch Erhitzen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd (77), aus Milchzucker auch durch alkalische Kupferlösung (51) oder Kaliumpermanganat (58), aus Alkohol schon bei langem Stehen mit Barythydrat bei Luftzutritt (48), sowie durch lange Einwirkung von Platinchlorid (47). Aus Blutlaugensalz wurde Oxalsäure durch Kochen mit Salpetersäure erhalten (52). Aus Holzkohle bildet sie sich in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Chromsäurelösung (57), entsteht auch neben Mellithsäure und Kohlensäure, wenn Braunkohle oder künstliche Kohle mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt werden (76). Phenol wird in alkalischer Lösung schon durch Nitrobenzol zu Oxalsäure oxydirt (78). Tetrachloräthylen und Hexachloräthan liefern Oxalsäure beim Erhitzen mit gepulvertem Kalium-

31) Volhard, Ann. 158, pag. 118. 32) Ballo, Ber. 1884, pag. 9. 33) Erlenmeyer u. Gütschow, Chem. Centralbl. 1868, pag. 420. 34) Merz u. Weith, Ber. 1882, pag. 1507. 35) Schlesinger, Buchner's Repert. (2) 74, pag. 24. 36) Thompson, Ebend. (3) 1, pag. 383. 37) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 41, pag. 398. 38) Schunck, Smith u. Roscoe, Report. Brit. Assoc. 1861, pag. 120. 39) Possoz, Dingl. polytechn. Journ. 150, pag. 127, 382. 40) Hofmann, Ber. über d. Entw. d. chem. Industrie III, pag. 410. 41) Thorn, Dingl. polyt. Journ. 210, pag. 24. 42) Dale, Ber. 1874, pag. 192. 43) Weisbach, Jahrb. Mineralog. (1884) 2, pag. 48. 44) Wurtz, Ann. 103, pag. 366. 45) Geuther, Ann. 111, pag. 174. 46) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 87. 47) Schlossberger, Ann. 110, pag. 247. 48) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 460. 49) Possoz, Dingl. polytechn. Journ. 154, pag. 60. 50) Liebig, Ann. 113, pag. 1. 51) Reichardt, Jahresber. 1864, pag. 409. 52) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 458. 53) Arppe, Ann. 120, pag. 288. 54) Maumené, Compt. rend. 58, pag. 173. 55) Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 118. 56) Erdmann, Journ. pr. Chem. 91, pag. 253. 57) Berthelot, Compt. rend. 70, pag. 256. 58) Laubenheimer,

hydroxyd (45). vergl. 46. Dicyan bildet durch Aufnahme von Wasser oxalsaures Ammoniak: $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4(NH_4)_2$ (29) und beim Einleiten in mit Salzsäure gesättigten Alkohol Oxalsäureester: $C_2N_2 + 4C_2H_5 \cdot OH + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (31). Synthetisch erhält man Oxalsäure beim Ueberleiten von Kohlendioxyd über Natrium bei etwa 376°: $2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2$. Zweiprozentiges Kaliumamalgam absorbirt bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd sehr leicht zu Oxalat (30). Ameisensäure liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Oxalsäure (32). Die Alkalisalze der Ameisensäure gehen bei starkem Erhitzen unter Entwickelung von Wasserstoff in oxalsaure Salze über: $2CHO_2Na = C_2O_4Na_2 + H_2$ (33). Namentlich liefert das ameisensaure Natrium bei raschem Erhitzen bis über 400° sehr reichliche Mengen (bis über 70 %) von oxalsaurem Salz (34), und da das ameisensaure Natrium leicht aus Kohlenoxyd und Natronkalk gewonnen werden kann, wurde dieser Weg sogar für die technische Darstellung der Oxalsäure vorgeschlagen (34).

Ueber die Bildung der Oxalsäure im pflanzlichen Organismus (73, 80), im Thierkörper (74).

Darstellung: Aus dem Sauerkleesalz wurde nach SCHEELE's Vorschrift die Oxalsäure durch Fällen von essigsaurem Blei und Zerlegen des Bleisalzes durch Schwefelsäure dargestellt.

Aus Zucker: 1 Thl. Rohrzucker oder Stärkezucker wird mit 5 Thln. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·245 erhitzt und die Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft (1, 35, 36).

Aus Sägemehl. Schon GAY-LUSSAC (37) fand 1829, dass Sägespähne, Zucker, Stärkemehl, Baumwolle, Gummi, Weinsäure u. s. w. beim Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure liefern und schlug vor, die Oxalsäure auf diesem Wege aus Weinsäure darzustellen. Seit 1856 wurde in der Fabrik von ROBERTS, DALE & Co. in Manchester das dieser Firma patentirte Verfahren von J. DALE ausgebeutet, welches Sägemehl praktisch als Ausgangsmaterial zu benutzen gestattet, und welches gegenwärtig mit geringen Modificationen ausschliesslich für die Fabrikation von Oxalsäure Anwendung findet (38—42), vergl. 49, 66). In eine concentrirte Aetzlauge (spec. Gew. 1·35), welche auf 1 Mol. Aetzkali 2 Mol. Aetznatron enthält (in anderen Fabriken mehr Aetzkali, oder dieses allein) wird soviel Sägemehl eingerührt, dass ein steifer Brei entsteht, und dieser auf eisernen Platten unter beständigem Umrühren auf etwa 200° erhitzt. Dabei entsteht unter Aufblähen und Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen eine dunkle, in Wasser ganz lösliche Masse, die aber zunächst nur 1—4 % Oxalsäure neben ½ % Ameisensäure enthält. Sie wird unter Vermeidung des Verkohlens einer geringeren Hitze ausgesetzt, bis sie staubtrocken geworden ist, worauf sie nach 4—6 Stunden etwa 20 % wasserfreier Oxalsäure enthält.

Durch Behandeln mit warmem Wasser werden dann die kaustischen und kohlensauren Alkalien ausgelaugt, während das ziemlich schwer lösliche oxalsaure Natrium zurückbleibt.

Ann. 164, pag. 283. 59) HABEDANK, Zeitschr. analyt. Chem. 1872, pag. 282. 60) ROSE-FINKENER, Handb. analyt. Chem. 2, pag. 647. 61) STOLBA, DINGL. polytechn. Journ. 211, pag. 325. 62) SIEBOLD, Jahresber. 1875, pag. 519. 63) TANNER, Chem. news. 32, pag. 162 (1875). 64) BINDER, Zeitschr. analyt. Chem. 1877, pag. 334. 65) HAMLET u. PLOWRIGHT, Chem. news. 36, pag. 93. 66) CECH, DINGL. polytechn. Journ. 224, pag. 70. 67) DRAGENDORFF, Jahresber. 1878, pag. 965. 68) OTHMAR u. ZEIDLER, Wien. akad. Ber. (2) 78, pag. 452. 69) GREENISH, Jahresber. 1879, pag. 922. 70) A. MÜLLER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 410. 71) SIEWERT, Landw. Vers.-Stat. 28, pag. 263. 72) PETER, Jahresber. 1882, pag. 820. 73) BALLO, Ber. 1884, pag. 6. 74) GAGLIO, Jahresber. 1883, pag. 1474. 75) HAMMERBACHER, PFLÜGER's Arch. Physiol. 33, pag. 89. 76) BARTOLI u. PAPASOGLI, Chem. Centralbl. 1885, pag. 22. 77) NORTON, Amer. chem. Journ. 7, pag. 114. 78) SIEGFRIED, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 542. 79) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend. 101, pag. 354. 80) Dieselben, Compt. rend. 102, pag. 995, 1043. 81) HAMPE, Ber. 1883, Ref. pag. 809. 82) HUSSENOT, Ber. 1886, Ref. pag 435. 83) E. KOPP, Compt. rend. 24, pag. 616. 84) DONOVAN, Ann. chim. phys. 1, pag. 294;

Anstatt auf eisernen Platten nimmt man das Erhitzen des Gemenges jetzt auch in einem grossen, eisernen Cylinder vor, der sich um eine vertikale Axe dreht, und in welchem eine sich im entgegengesetzten Sinne drehende archimedische Schraube die Masse langsam aufwärts führt.

Das rohe oxalsaure Natrium wird in Siedhitze durch Kalkmilch zersetzt, das Calciumsalz gewaschen und mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, endlich die Säurelösung in Bleipfannen verdampft und die ausgeschiedene Oxalsäure durch Umkrystallisiren gereinigt.

100 Thle. Sägemehl liefern 50—60 Thle. krystallisirter Oxalsäure.

Reinigung. Die käufliche Oxalsäure ist stets mit kleineren oder grösseren Mengen ihres sauren Kaliumsalzes verunreinigt und enthält ausserdem zuweilen Schwefelsäure (64). Das saure Kaliumsalz lässt sich als schwer löslich mit den ersten Krystallisationen entfernen (54, vergl. 62). Leichter erhält man die Oxalsäure rein durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure (66), von 10—15 % (61), oder aus Alkohol (56, 59). Am sichersten erzielt man, z. B. für die Benutzung in der volumetrischen Analyse, ganz reine Oxalsäure durch Zersetzung des Oxalsäureesters (55, 72), oder durch Sublimation der unreinen Säure (55, 122, 81, 82). Um sie genau vom richtigen Wassergehalt zu gewinnen, kann man die lufttrockenen Krystalle unter eine Glocke neben entwässerte Oxalsäure bringen (672).

Eigenschaften. Die Oxalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in monoklinen Säulen (86—88). Spec. Gew. 1·641 bei 39° (89), 1·630 (90), 1·629 (91), 1·680 (92), 1·653 bei 18·5° (93), 1·531 (94). Cubische Ausdehnung von 0—100° = 0·02748 (89). Molekularbrechungsvermögen der krystallisirten, wasserhaltigen Säure = 37·62 (berechnet = 37·0), der wasserfreien Säure = 25·6 (berechnet = 25·0) (95). Verbrennungswärme der wasserfreien Säure = 571 cal. (96), = 602 cal. (97). Ueber das elektrische Leitungsvermögen der gelösten Oxalsäure s. (98, 99). Optisches Verhalten der Oxalsäurekrystalle (100).

Die Oxalsäure ist namentlich in der Wärme leicht löslich in Wasser: 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5·2, bei 10° 8·0, bei 20° 13·9, bei 30° 23·0, bei 40° 35·0, bei 50° 51·2, bei 60° 75·0, bei 70° 117·7, bei 80° 204·7, bei 90° 345·0 Thle. der krystallwasserhaltigen Säure (101, vergl. 274). Wärmebindung beim Lösen in Wasser s. (102, 103). Einfluss anf den Schmelzpunkt des Wassers (104). Spec. Gew. der Lösungen bei 17·5°: bei 5 % krystallwasserhaltiger Säure = 1·0160, bei 10 % = 1·0271 (105).

Bei 15° lösen 100 Thle. absoluten Alkohols 23·73 Thle., 100 Thle. 90 proz. Alkohols 14·70 Thle, 100 Thle. reinen Aethers 1·266 Thle. (wasserfreier) Oxalsäure (106).

Theilungscoëfficient zwischen Wasser und Aether (107). Diffusion (108).

Die Oxalsäure ist geruchlos, schmeckt sehr stark sauer. In der Wärme, aber über Schwefelsäure auch schon bei 20° (110), verwittern die Krystalle der

85) Hermbstädt, Kastner's Arch. 22, pag. 151. 86) Brooke, Ann. of Phil. 22, pag. 119. 87) de la Provostaye, Ann. chim. phys. (3) 4, pag. 453. 88) Rammelsberg, Pogg. Ann. 93, pag. 24. 89) Joule u. Playfair, Journ. chem. soc. 1, pag. 121. 90) Husemann, Jahresber. 1860 pag. 17. 91) Buignet, Jahresber. 1861, pag. 15. 92) Schröder, Ber. 1877, pag. 851. 93) Clarke, Ber. 1879, pag. 1398. 94) Rüdorff, Ber. 1879, pag. 249. 95) Kanonnikoff, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 347. 96) Stohmann, Ebend. 31, pag. 301. 97) Longuinine, Compt. rend. 99, pag. 1118. 98) Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 93, 225. 99) Ders., Ebend. 32, pag. 300. 100) Sénarmont, Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 336. 101) Alluard, Ann. 133, pag. 292. 102) Thomsen, Ber. 1873, pag. 713. 103) Berthelot, Compt. rend. 77, pag. 24. 104) Raoult, Ebend. 96, pag. 1653. 105) Franz, Journ. pr. Chem. (2) 5, pag. 301. 106) Bourgoin, Ann. chim. phys. (5) 13, pag. 400. 107) Berthelot u. Jungfleisch, Compt. rend. 69, pag. 338. 108) Scheffer, Ber. 1882, pag. 788. 109) Tilden, Journ. chem. soc. (1884) 45, pag. 409. 110) Erdmann, Journ. pr. Chem. 75, pag. 213. 111) Reichardt, Chem. Centralbl. 1865, pag. 124. 112) Villiers, Bull. soc. chim. 33, pag. 415. 113) Loschmidt,

wasserhaltigen Oxalsäure, indem sie selbst in letzterem Falle schliesslich ganz wasserfrei werden. Während der Wasserabgabe bleibt die Dissociationsspannung constant (130). Die Oxalsäure schmilzt in ihrem Krystallwasser bei 98·5° (115, 109), bei 101·5° (671). Mit überhitztem Wasserdampf lässt sie sich langsam destilliren (72), verflüchtigt sich spurweise auch schon mit Wasserdampf von 100° (114).

Entwässerung. Man lässt die Säure auf dem Wasserbade ohne Schmelzung verwittern und erhitzt sie schliesslich längere Zeit auf 110—120°. Oder man lässt sie in ihrem Krystallwasser schmelzen, setzt das Erhitzen fort, bis fast alles Wasser entwichen ist und die Säure wieder fest zu werden beginnt, worauf die Temperatur 2—3 Stunden auf 145—150° gehalten wird (72).

Die wasserfreie Oxalsäure wird in rhombischen Octaëdern erhalten beim Abkühlen einer warm gesättigten Lösung der wasserhaltigen in concentrirter Schwefelsäure (111). Man wendet von letzterer die 12fache Menge an (112). Ebenso lässt sich die vorher entwässerte Säure durch Auflösen in warmer, sehr concentrirter Salpetersäure (113), oder in der 2½fachen Menge heisser Essigsäure (72) und Abkühlen krystallisirt erhalten. Krystallform (113, 112). Die wasserfreie Säure beginnt, namentlich in einem Luftstrome, schon unter 100° zu sublimiren (116, 363). Sie verflüchtigt sich reichlich bei 150—165°. In höherer Temperatur tritt Zersetzung ein (115). Sublimation (81, 82). Die sublimirte Säure bildet feine, wasserhelle, harte Nadeln vom spec. Gew. 2·0 (90). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (117), bei 189·5° (671). Die Krystalle der wasserfreien Säure werden an der Luft schnell undurchsichtig und effloresciren, indem sie 2 Mol. Wasser aufnehmen (112). Wärmeentwickelung hierbei (134). Der Dampf der Oxalsäure riecht stechend, erzeugt Niesen und Husten.

Die Oxalsäure wirkt giftig (178, 179, 118, 120), was anfänglich übersehen wurde (180). Ueber die physiologische Wirkung ihrer Salze s. (119). Ueber die Vertheilung im Organismus nach Vergiftungen (120). Ueber gährungs- und fäulnisswidrige Wirkung (131—133).

Anwendung. Abgesehen von ihrer Benutzung zur Darstellung von Ameisensäure und anderen chemischen Präparaten findet die Oxalsäure im freien Zustande oder in Form ihrer sauren Kaliumsalze ziemlich ausgedehnte Verwendung in der Kattundruckerei als Aetzbeize, ferner in der Woll- und Seidefärberei und zum Bleichen von Stroh. Sie spielt eine wichtige Rolle in der Maassanalyse als Reductionsmittel bei oxydimetrischen Methoden. Ueber ihre Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse zur Trennung von Metallen (vergl. 121).

Jahresber. 1865, pag. 374. 114) VAN KERCKHOFF, Journ. pr. Chem. 69, pag. 50. 115) TURNER, SCHWEIGG. Journ. 62, pag. 444; POGG. Ann. 24, pag. 166. 116) FARADAY, POGG. Ann. 19, pag. 550. 117) STAUB u. SMITH, Ber. 1884, pag. 1742. 118) PFEIFFER, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 544. 119) KOCH, Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 14, pag. 153. 120) BISCHOFF, Ber. 1883, pag. 1337. 121) LUCKOW, Chemiker-Zeitung 50, pag. 763; 52, pag. 793; 1887, pag. 5. 122) STOLBA, Zeitschr. analyt. Chemie 1869, pag. 63. 123) NEUBAUER, Ebend. 1869, pag. 100. 124) SCHULTZEN, Ebend. 1869, pag. 521. 125) CZAPEK, Ebend. 1882, pag. 473. 126) MILLS, Ebend. 1885, pag. 476. 127) SALKOWSKI, Ber. 1886, Ref. pag. 560. 128) HOPPE-SEYLER, Handb. d. physiol. Analyse, 5. Aufl., pag. 381. 129) NICKEL, Zeitschr. physiol. Chem. 11, pag. 186. 130) LESCOEUR, Compt. rend. 104, pag. 1799. 131) MIQUEL, Jahresber. 1884, pag. 1525. 132) A. MÜLLER, Jahresber. 1885, pag. 1864. 133) PETIT, Compt. rend. 75, pag. 881. 134) THOMSEN, Jahresber. 1878, pag. 90. 135) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 46, pag. 218. 136) LORIN, Compt. rend. 82, pag. 750. 137) BOURGOIN, Jahresber. 1867, pag. 385. 138) BUNGE, Ber. 1876, pag. 78. 139) BIZIO, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 52. 140) Derselbe,

Nachweisung und Bestimmung. Für die Erkennung der Oxalsäure benutzt man besonders die Unlöslichkeit ihres Calciumsalzes in Wasser und Essigsäure, und die Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Quantitativ wird die Oxalsäure meistens als oxalsaures Calcium, resp. durch Ueberführung desselben in kohlensaures Calcium oder Calciumoxyd, oder aber maassanalytisch durch Kaliumpermanganat (172) bestimmt.

Abscheidung und quantitative Bestimmung in Pflanzen (79), Nachweis und Bestimmung im Harn (123—119), Nachweis bei Vergiftungen (120).

Zersetzungen. Wird wasserfreie Oxalsäure schnell oder auf eine höhere Temperatur erhitzt, als zu ihrer Sublimation nöthig ist, so spaltet sie sich in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser (135, 136) $C_2O_4H_2 = CO + CO_2 + H_2O$. Zugleich tritt, namentlich bei nicht zu hoher Temperatur, Ameisensäure auf, als deren secundäre Spaltungsprodukte Kohlenoxyd und Wasser zu betrachten sind: $C_2O_4H_2 = CO_2 + CH_2O_2. — CH_2O_2 = CO + H_2O$ (135, 115).

Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Oxalsäure oder oxalsauren Salzen wird am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Kohlensäure oder Kohlensäure und Sauerstoff ausgeschieden (137, 138). In sehr verdünnter wässriger Lösung, z. B. als Zehntelnormalsäure, wird die Oxalsäure unter Bildung einer Pilzvegetation an der Luft allmählich zu Kohlensäure oxydirt (139, 140). Diese Zersetzung wird vollständig verhindert, wenn man die Lösung vorher durch Erhitzen in fest verschlossenen Gefässen auf 60—70° sterilisirt (141). In concentrirteren Lösungen tritt sie im Dunkeln überhaupt nicht ein. Dagegen erleidet die Oxalsäure dieselbe Oxydation auch in concentrirterer, z. B. 5 proz. Lösung unter Einfluss des Sonnenlichts (142, 143), wie auch oxalsaure Salze unter diesem Einfluss zu kohlensauren oxydirt werden (143). Eine mit salpetersaurem Uran versetzte Oxalsäurelösung (z. B. 5 % Oxalsäure und 1 % Uransalz enthaltend) zersetzt sich im Dunkeln selbst nicht bei 100°, entwickelt aber im Sonnenlicht lebhaft ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure, und die dann vom oxalsauren Uranoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält Ameisensäure (144—146). Auch die Oxydation der Oxalsäure durch Eisenchlorid (147), oder durch Ferridcyankalium (148), wird durch Einwirkung des Lichts befördert.

Lösliche oxalsaure Salze werden durch Gährung in kohlensaure übergeführt (195, 198).

Wird durch eine concentrirte Oxalsäurelösung bei 100° ein indifferentes Gas geleitet, so tritt eine Spaltung in Kohlensäure und Ameisensäure ein (149). Mit

---

Gazz. chim. ital. 13, pag. 381. 141) NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem. 1870, pag. 392. 142) WITTSTEIN, Viertelj. Pharm. 11, pag. 573. 143) DOWNES u. BLUNT, Ann. Phys. Beibl. 4, pag. 286; Analyst. 1880, pag. 79, 102. 144) NIÈPCE u. CORVISART, Compt. rend. 49, pag. 368. 145) SEEKAMP, Ann. 122, pag. 113. 146) CORVISART, Bull. soc. chim. 1862, pag. 62. 147) LEMOINE, Compt. rend. 97, pag. 1208. 148) EDER, Monatsh. Chem. 6, pag. 495. 149) CARLES, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 576. 150) LORIN, Ber. 1876, pag. 638. 151) BERTHELOT, Ann. 98, pag. 139. 152) LORIN, Bull. soc. chim. 14, pag. 367; 20, pag. 241. 153) TOLLENS, Ann. 156, pag. 129. 154) ROYER, Compt. rend. 69, pag. 1374. 155) J. SCHULZE, Zeitschr. Chem. 1862, pag. 611, 682. 156) CHURCH, Ann. 130, pag. 48. 157) CLAUS, Ann. 145, pag. 253. 158) BALBIANO u. ALESSI, Gazz. chim. ital. 12, pag. 190. 159) W. MÜLLER, POGG. Ann. 127, pag. 404. 160) DÖBEREINER, Ann. 14, pag. 14. 161) JEREMIN, Ber. 1878, pag. 988. 162) GORUP-BESANEZ, Ann. 125, pag. 207. 163) BÖTTGER, Journ. pr. Ch. 8, pag. 477. 164) BERTHIER u. THOMSON, Ann. 19, pag. 194. 165) HALBERSTADT, Zeitschr. analyt. Ch. 1883, pag. 1. 166) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 62, pag. 94. 167) PLANCHE, Journ. de pharm. 1, pag. 62. 168) WERNER,

wasserentziehenden Mitteln erhitzt, zersetzt sich die Oxalsäure schon in viel niedrigerer Temperatur als beim Erhitzen für sich in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure tritt diese Zersetzung schon bei 100—110° ein (115), während sich wasserfreie Oxalsäure mit rauchender Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt (182). Aehnlich wirken concentrirte Phosphorsäure, Jodwasserstoffsäure, sowie feuchtes Salzsäuregas. Auch concentrirte Ameisensäure bewirkt bei 105° dieselbe Zersetzung, unter gleichzeitiger eigener Spaltung (150).

Beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 100° spaltet sich die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure (151, 152). Andere mehratomige Alkohole wirken ebenso (152). In höherer Temperatur wird auch das Glycerin zersetzt und es entsteht unter Kohlensäureentwickelung Allylalkohol (153).

Oxalsäure, deren Lösung man zum Füllen eines GROVE'schen Elements benutzt, wird darin zu Ameisensäure reducirt (154). Zink und verdünnte Schwefelsäure reduciren je nach den Bedingungen bis zu Glyoxylsäure (156), Glycolsäure (155), oder Essigsäure (157). Natriumamalgam und Wasser wirken ähnlich, aber langsamer (156). Auch der elektrolytische Wasserstoff eines Kupferzinkelements bewirkt die Reduction zu Glycolsäure (158).

Beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom liefert die Oxalsäure Kohlenoxyd: $C_2O_4H_2 + H_2S = 2CO + 2H_2O + S$ (159). Kalium und Natrium reduciren die trockne Säure bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung zu Kohlenstoff und Wasserstoff.

Durch die meisten Oxydationsmittel wird die Oxalsäure leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; sie wird daher ihrerseits häufig als Reductionsmittel benutzt. Schon der atmosphärische Sauerstoff bewirkt allmählich diese Oxydation bei Gegenwart von Platinmohr (160), sowie im Sonnenlicht (s. oben).

Ozon soll von wässriger Oxalsäure gelöst werden, ohne sie anzugreifen (161). Bei Gegenwart von überschüssigem Alkali oxydirt es sie langsam zu Kohlensäure (162). Wasserstoffsuperoxyd bewirkt die Oxydation langsam bei 15°, schnell bei 37° (611). Durch trocknes Bleisuperoxyd (5 Thle.) wird wasserfreie Oxalsäure beim Zusammenreiben so lebhaft oxydirt, dass die Masse ins Glühen kommt (163). Manganoxyd giebt mit überschüssiger Oxalsäurelösung Kohlensäure und oxalsaures Mangan (9). Durch Erwärmen mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird die Oxalsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt: $MnO_2 + C_2O_4H_2 + SO_4H_2 = SO_4Mn + 2CO_2 + 2H_2O$ (9), [Braunsteinprobe, (164)

Journ. chem. soc. 1888, pag. 602. 169) BOTHAMLEY, Ebend., pag. 159. 170) FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. 4, pag. 193. 171) ERLENMEYER, SIGEL u. BELLI, Ann. 180, pag. 207. 172) HEMPEL, Jahresber. 1853, pag. 627. 173) HARCOURT, Journ. chem. soc. (2) 5, pag. 460. 174) BERTHELOT, Ann. Suppl. 6, pag. 181. 175) REED, Jahresber. 1875, pag. 14. 176) MORAWSKI u. STINGL, Journ. pr. Chem. (2) 18, pag. 78. 177) JONES, Journ. chem. soc. 33, pag. 95. 178) MEINECKE, SCHWEIGG. Journ. 17, pag. 234. 179) ARNOLD, Ann. 15, pag. 229. 180) FOURCROY, Système des connaiss. chim. 7, pag. 232. 181) HENRY, Compt. rend. 102, pag. 768. 182) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 23, pag. 66. 183) FLEISCHER, Ber. 1872, pag. 352. 184) PÉAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 374. 185) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Ber. 1878, pag. 1206. 186) HALLWACHS, Ann. 95, pag. 120. 187) SCHÖNBEIN, Ann. Suppl. 2, pag. 211. 188) CAHOURS, Ann. chim. phys. 19, pag. 486. 189) BENGIESER, Ann. 17, pag. 258. 190) GUYARD, Bull. soc. chim. 31, pag. 299. 191) GERHARDT, Ann. 87, pag. 67. 192) HURTZIG u. GEUTHER, Ann. 111, pag. 159. 193) PELIGOT, Ann. chim. phys. 73, pag. 133. 194) DUMAS u. STAS, Ebend., pag. 123. 195) BUCHNER, Ann. 78, pag. 203. 196) ANSCHÜTZ, Ann. 226,

Andere Superoxyde wirken in analoger Weise; Kobalt- und Nickeloxyd werden dabei zu Oxydul, Chromsäure und Vanadinsäure (165) zu Sesquioxyden reducirt.

Goldoxyd wird durch Oxalsäure unter Kohlensäureentwickelung zu metallischem Gold reducirt; aus Goldchlorid wird langsam in der Kälte, leichter im Sonnenlicht, schnell in der Hitze Gold ausgeschieden. Platinchlorid und Iridiumsalmiak werden nur im Sonnenlicht reducirt (166). Quecksilberchlorid giebt mit oxalsaurem Ammoniak im Sonnenlicht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Salmiak (167). Mischt man dichromsaures Kalium mit krystallisirter Oxalsäure und erwärmt auf etwa 30°, so tritt die folgende Zersetzung ein: $Cr_2O_7K_2 + 7C_2O_4H_2 + 2H_2O = 6CO_2 + 19H_2O + K_2H_2Cr_2(C_2O_4)_4(OH)_2$ (rotes chromoxalsaures Kalium) (168, vergl. 169). Von Salpetersäure wird die Oxalsäure auch beim Sieden nicht angegriffen (35), selbst wenn beide Säuren wasserfrei sind (170). Erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160—180° tritt Oxydation zu Kohlensäure ein (171).

Uebermangansäure wird von Oxalsäure bei 35—40° schnell reducirt, und zwar bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure nach der Gleichung: $2MnO_4K + 3SO_4H_2 + 5C_2O_4H_2 = SO_4K_2 + 2SO_4Mn + 10CO_2 + 8H_2O$ (183, 173). Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration auf die Geschwindigkeit dieser Reaction s. (173, 175). Man macht von dieser Zersetzung vielfache Anwendung in der volumetrischen Analyse, indem man den Gehalt einer Chamäleonlösung durch Titriren mit Normaloxalsäure feststellt, nach oxydimetrischen Operationen den Ueberschuss des übermangansauren Kaliums durch dieselbe Titrirung bestimmt, umgekehrt das letztere Salz zur Bestimmung der Oxalsäure benutzt oder für die Bestimmung verschiedener Metalle (172) diese durch überschüssiges oxalsaures Salz ausfällt und den Ueberschuss der Oxalsäure durch Titriren mit übermangansaurem Kalium ermittelt.

Fügt man eine Lösung von übermangansaurem Kalium zu einer Oxalsäurelösung, ohne eine stärkere Säure hinzuzusetzen, so entstehen zunächst neben Kohlensäure oxalsaures Mangan und oxalsaures Kalium: $2MnO_4K + 8C_2O_4H_2 = 2C_2O_4Mn + C_2O_4K_2 + 10CO_2 + 8H_2O$ (183, 177). Durch weiteren Zusatz von Permanganat werden dann auch die oxalsauren Salze zetsetzt, und es scheidet sich Manganoxyd — oder eine kaliumhaltige Verbindung $Mn_4O_{10}KH_3$ (176) — ab, so dass bei überschüssigem Permanganat für die Gesammtzersetzung die folgende Gleichung gilt: $8MnO_4K + 12C_2O_4H_2 = 2Mn_4O_{10}KH_3 + 3CO_3K_2 + 21CO_2 + 9H_2O$ (176). Bei Gegenwart von freiem Alkali wird die Oxalsäure

---

pag. 15. 197) Ders., Ber. 1884, pag. 1078. 198) Schmöger, Ber. 1879, pag. 755. 199) Döbereiner, Journ. pr. Chem. 15, pag. 317. 200) Slater, Ebend. 68, pag. 250. 201) Bolton, Chem. news. 37. 202) Anderson, Journ. chem. soc. 1, pag. 231. 203) Thomsen, Pogg. Ann. 140, pag. 505. 204) Emmerling, Landwirthsch. Vers.-Stat. 30, pag. 109. 205) Ostwald, Journ. pr. Chem. (2) 29, pag. 385. 206) Spohr, Ebend. 32, pag. 32. 207) Ostwald, Ebend. 28, pag. 449. 208) Thomsen, Pogg. Ann. 140, pag. 497. 209) Andrews, Journ. chem. soc. (2) 8, pag. 432. 210) Brthelot, Compt. rend. 94, pag. 1672. 211) Brio, Wien. akad. Ber. 55 (2), pag. 870. 212) Anschütz u. Hintze, Ber. 1885, pag. 1394. 213) Joule u. Playfair, Journ. chem. soc. 1, pag. 121. 214) Schiff, Ann. 112, pag. 88. 215) Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg 1873, pag. 15. 216) Nichols, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 532, 674. 217) Heintz, Journ. pr. Chem. 87, pag. 309. 218) Berthelot, Compt. rend. 90, pag. 779. 219) Ders., Ebend. 77, pag. 24. 220) Debbits, Ber. 1872, pag. 820. 221) Leeds, Sillim. Amer. Journ. (3) 7, pag. 197. 222) Brücke, Journ. pr. Chem. 104, pag. 478. 223) Béchamp, Compt. rend. 71, pag. 69. 224) Dumas, Ann. chim. phys. 44, pag. 129; 54, pag. 240

durch übermangansaures Kalium nur sehr langsam (184, 174), in stark alkalischer Lösung selbst in der Siedhitze gar nicht (185) angegriffen.

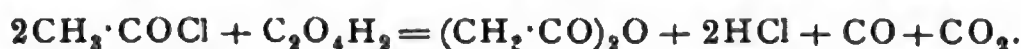
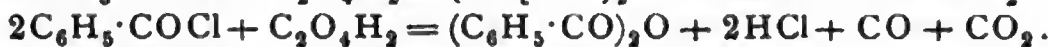
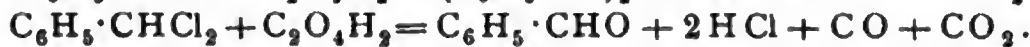
Trocknes Chlor wird von wasserfreier Oxalsäure weder absorbirt, noch greift es dieselbe an (186). Die Oxalsäure kann in einem Chlorstrom sogar unzersetzt sublimirt werden (JACOBSEN). Bei Gegenwart von Wasser hingegen wird die Oxalsäure durch Chlor schnell zu Kohlensäure und Salzsäure zersetzt: $C_2O_4H_2 + Cl_2 = 2CO_2 + 2HCl$.

Brom und Jod wirken auch bei Gegenwart von Wasser nicht auf Oxalsäure ein. Bei Einwirkung von Chlorbrom wird nur das Chlor verbraucht (187). Concentrirte unterchlorige Säure oxydirt lebhaft zu Kohlensäure. Ueberbromigsaures Natrium wirkt ebenso bei 40—50° (188). Wässrige Jodsäure liefert in der Wärme Kohlensäure und freies Jod. Ueberjodsäure wirkt viel langsamer ein (189). Auch chlorsaure, bromsaure und jodsaure Salze zersetzen in der Wärme die Oxalsäurelösung (190).

Beim Erwärmen wasserfreier Oxalsäure mit Phosphorpentachlorid entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Phosphoroxychlorid: $C_2O_4H_2 + PCl_5 = CO + CO_2 + 2HCl + POCl_3$ (191). Phosphortrichlorid reagirt auf die krystallwasserhaltige Säure schon heftig in der Kälte: $C_2O_4H_2 + 2H_2O + PCl_3 = CO + CO_2 + 3HCl + PO_3H_3$ (192). Das Chlorid und das Anhydrid der Oxalsäure sind also durch diese Reactionen nicht darstellbar. Sie sind überhaupt nicht bekannt.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (193) oder beim Erhitzen ihres sauren Kaliumsalzes mit Bariumhydroxyd (194) liefert die Oxalsäure kohlensaures Salz und Wasserstoff.

Durch Erhitzen von Säurechloriden oder von Halogenderivaten $C_nH_m \cdot CHCl_2$ und $C_nH_m \cdot CCl_3$ mit wasserfreier Oxalsäure kann das Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt werden, indem Kohlenoxyd, Kohlensäure und Salzsäure entstehen:


$$2CH_3 \cdot COCl + C_2O_4H_2 = (CH_3 \cdot CO)_2O + 2HCl + CO + CO_2.$$

$$2C_6H_5 \cdot COCl + C_2O_4H_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2O + 2HCl + CO + CO_2.$$

$$C_6H_5 \cdot CHCl_2 + C_2O_4H_2 = C_6H_5 \cdot CHO + 2HCl + CO + CO_2.$$

$$2C_6H_5 \cdot CCl_3 + 3C_2O_4H_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2O + 6HCl + 3CO + 3CO_2 \quad (196).$$

Die wasserfreie Oxalsäure kann durch Wasseraufnahme als Condensationsmittel wirken; sie erzeugt z. B. bei 110° aus Benzaldehyd und Dimethylanilin Leukomalachitgrün, aus Resorcin und Phtalsäureanhydrid Fluoresceïn (197).

225) ENGEL, Compt. rend. 102, pag. 365. 226) BALARD, Ann. chim. phys. (3) 4, pag. 93. 227) MARIGNAC, Jahresber. 1855, pag. 462. 228) LOSSEN, Ann. Suppl. 6, pag. 232. 229) FRANZ, Journ. pr. Chem. (2) 5, pag. 274. 230) GUTHRIE, Phil. Magaz. (5) 6, pag. 35. 231) ENGEL, Bull. soc. chim. 45, pag. 318. 232) SCACCHI, POGG. Ann. 109, pag. 365. 233) STÄDELER, Ann. 151, pag. 13. 234) WOLLASTON, Phil. Transact. 1808, pag. 99. 235) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 95, pag. 177. 236) POHL, Journ. pr. Chem. 56, pag. 216. 237) BÉRARD, Ann. de Chim. 73, pag. 263. 238) SCHABUS, Bestimmung d. Krystallgestalten, Wien 1855. 239) ENGSTRÖM, Journ. pr. Chem. 68, pag. 433. 240) ULBRICHT, Chem. Centralbl. 1885, pag. 459. 241) REINSCH, N. Jahrb. Pharm. 27, pag. 287. 242) SOUCHAY u. LENSSEN, Ann. 99, pag. 31. 243) LOUGHRIDGE, Zeitschr. analyt. Chem. 1875, pag. 341; 1885, pag. 410. 244) GRAHAM, Ann. 29, pag. 1. 245) BERTHELOT, Compt. rend. 75, pag. 207. 246) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 79, pag. 562. 247) SOUCHAY u. LENSSEN, Ann. 100, pag. 308. 248) RAMMELSBERG, Ann. 56, pag. 221. 249) TROOST, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 103. 250) STOLBA, Chem. Centralbl. 1880, pag. 259. 251) PICCARD, Journ. pr. Chem. 86, pag. 449. 252) GRANDEAU, Ann. chim.

Die Oxalsäure ist zweibasisch und eine der stärksten von allen bekannten Säuren. Wird die krystallisirte Säure mit trocknem Kochsalz erhitzt, so wird Salzsäure ausgetrieben und saures oxalsaures Natrium gebildet. Ebenso krystallisiren saure oxalsaure Salze aus den mit Oxalsäure versetzten Lösungen von Kochsalz, salpetersaurem Natrium (199), Chlorkalium und Chlorammonium (202). Auch in sehr verdünnter Lösung werden Nitrate unter Freiwerden der Salpetersäure zerlegt (204). Die Oxalsäure zersetzt Fluorcalcium, die phosphorsauren und arsensauren Salze von Eisen, Silber und Kupfer, löst Schwefeleisen und Schwefelmangan (200). Gepulvertes Glas greift sie schnell an (200), ebenso zahlreiche Mineralien (200, 201). Sie invertirt leicht den Rohrzucker. Inversionsconstante s. (205, 206), Affinitätswirkung auf Essigsäureester (207). Avidität der Oxalsäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) = 0·26 gegen Salzsäure = 1 (203). Neutralisationswärme (208—210).

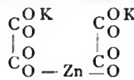
Salze. Ausser den neutralen und sauren Salzen sind sogenannte übersaure Salze und sehr zahlreiche Doppelsalze der Oxalsäure bekannt:



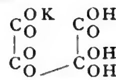
Neutrales Kaliumsalz



Saures Kaliumsalz



Kalium-Zink-Doppelsalz



Uebersaures Kaliumsalz.

Von den mehrwerthigen Metallen sind saure Salze meistens nicht bekannt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, fast alle andern Salze unlöslich oder sehr schwer löslich. Von Mineralsäuren werden auch die unlöslichen oxalsauren Salze gelöst. Beim Erhitzen zersetzen sich die oxalsauren Metallsalze zunächst in Kohlenoxyd und kohlensaure Salze, welche letztere je nach der Natur des Metalls entweder als solche zurückbleiben oder sich weiter so zersetzen, dass der Rückstand aus Metalloxyd oder aus Metall besteht. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure liefern die Salze ohne Schwärzung Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Ammoniaksalze. $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$. Rhombische Prismen (86—88, 211, 212). Spec. Gew. 1·500 bei 3·9° (213), 1·475 (214), 1·470 (91), 1·501 (215). Cubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0·00876 (213). Bildungswärme 218). Bei 15° in 23·69 Thln. Wasser löslich (216), weniger leicht bei Gegenwart anderer Ammoniaksalze (217). Lösungswärme (219). Die Lösung giebt beim Kochen Ammoniak ab (220), zeigt auch schon in niederer Temperatur eine solche Dissociation (222, 221). Beim Schimmeln der Lösung soll etwas Essigsäure und Alkohol entstehen (223). Das Salz verliert in der Hitze sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen

phys. (3) 67, pag. 155. 253) STOLBA, Jahresber. 1877, pag. 242. 254) ATTERBERG, Bull. soc. chim. 19, pag. 497. 255) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 5. 256) SÉNARMONT, Jahresber. 1857, pag. 295. 257) SHADWELL, Zeitschr. Krystallogr. 5, pag. 314. 258) PHILIPP, Ber. 1883, pag. 752. 259) ERLENMEYER, Ber. 1881, pag. 1869. 260) KAYSER, POGG. Ann. 60, pag. 140. 261) BRANDES, SCHWEIGG. Journ. 27, pag. 18. 262) H. ROSE, POGG. Ann. 95, pag. 426. 263) SCHRÖDER, Ber. 1879, pag. 561. 264) MONIER, Compt. rend. 63, pag. 1013. 265) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 251; 23, pag. 517; 24, pag. 486. 266) NEUBAUER, Ann. 99, pag. 223. 267) WITTSTEIN, Zeitschr. analyt. Chem. 1863, pag. 318. 268) TURNER, POGG. Ann. 19, pag. 148. 269) VESQUE, Ber. 1874, pag. 125. 270) SCHEIBLER, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 62. 271) FRITZSCHE, Ebend. 1864, pag. 587. 272) RAINEY, Jahresber. 1865, pag. 377. 273) CHEVREUL, Compt. rend. 48, pag. 713. 274) MYCZYNSKI, Monatsh. Chem. 7, pag. 255. 275) SOUCHAY u. LENSSEN, Ann. 102, pag. 35. 276) WICKE, Ann. 90, pag. 101. 277) BRETT, Ann. 23, pag. 133. 278) CLAPTON, Journ. pr. Chem. 57, pag. 369. 279) WACKENRODER, Ann. 41, pag. 316. 280) SCHINDLER, Magaz. Pharm. 36, pag. 62. 281) MARCHAND,

und liefert in höherer Temperatur Oxamid, Dicyan, Blausäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ammoniak und Wasser (224). Es findet Anwendung in der Analyse, z. B. seit 1801 (DARRACQ) zur Fällung des Kalks. Kommt natürlich vor im Peruguano (17, 28, 63).

$C_2O_4H\cdot NH_4 + H_2O$. Rhombische Prismen (87, 88). Spec. Gew. 1·613 (213), 1·556 (214). Löst sich bei 11·5° in 15·97 Thln. Wasser (216), wobei es sich übrigens theilweise in neutrales und vierfach saures Salz zersetzt (225). Es schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser und beginnt bei 220—230° sich unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Zurücklassung von Oxaminsäure zu zersetzen (226).

$C_2O_4H\cdot NH_4\cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (216, vergl. 202). Trikline Krystalle vom spec. Gew. 1·607 (214), 1·652 (213). Bei 7·75° in 39·68 Thln. Wasser löslich (216).

$SO_4H\cdot NH_4 + C_2O_4H_2$ (423).

$C_2O_4(NH_4O)_2$, das Hydroxylaminsalz krystallisirt in triklinen, flachen Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (228).

Kaliumsalze. $C_2O_4K_2 + H_2O$. Durchsichtige, monokline Prismen (87, 88), von kühlend bitterem Geschmack. Spec. Gew. 2·127 (213), 2·080 (214). Cubische Ausdehnung bei 0—100° = 0·01162 (213). Bei 16° in 13·03 Thln. Wasser löslich (216). Spec. Gew. der Lösungen bei 17·5°: 5§ = 1·0337, 10§ = 1·0656, 15§ = 1·0977, 20§ = 1·1306, 25§ = 1·1638, gesättigt = 1·1641 (Vergl. 231). Lösungswärme (102, 219), Bildungswärme (219), Kryohydrat (230).

$C_2O_4HK + H_2O$ (244). Sauerkleesalz. Oxalium. Kommt in Oxalis-Arten und an deren Pflanzen vor. (S. oben.) Rhombische (87, 88, 232), oder monokline (?) (227) Krystalle von saurem und bitterem Geschmack. Spec. Gew. 2·044 bei 3·9° (213 vergl. 214). Cubische Ausdehnung von 0—100° = 0·01134 (213). Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2·2 Thle., bei 20° 5·2 Thle. bei 40° 10·5 Thle., bei 60° 20·5 Thle. bei 80° 34·7 Thle., bei 100° 51·5 Thle., des krystallisirten Salzes (101 vergl. 231). Spec. Gew.: der Lösungen bei 17·5°: 2§ = 1·0110, 5§ = 1·0271 (229). Das Salz kann auch ohne Krystallwasser krystallisiren (227, 233) und zwar monoklin (227). Es kann ferner mit $\frac{1}{2}H_2O$ Krystalle des rhombischen Systems bilden (88, 227).

$C_2O_5HK\cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (234, 216). Grosse Prismen des triklinen Systems (87, 235) von stark saurem Geschmack. Spec. Gew. = 1·849 bei 3·9° (213), 1·765 (214). Cubische Ausdehnung bei 0—100° = 0·01592 (213). In kaltem Wasser schwer löslich: 1 Thl. lässt sich bei 13° in 55·25 Thln. (216), bei 20·6° in 20·17 Thln. (236). Spec. Gew. der Lösungen bei 17·5°: 1§ = 1·0047, 2§ = 1·0093, 2·8§ = 1·0131 (229). Durch Alkohol wird die Hälfte der Oxalsäure abgespalten (120). Das übersaure Salz kommt häufig anstatt des vorigen, oder mit ihm gemengt als Sauerkleesalz in den Handel (237, 216, 229, 120). Es ist als Urmass für die Maassanalyse empfohlen (240).

$C_2O_4K(NH_4) + H_2O$. Rhombische Krystalle (238). Das Salz liefert bei 230° oxaminsaures Kalium (239).

Natriumsalze, $C_2O_4Na_2$. Kommt in der Natur sehr verbreitet, besonders reichlich im Saft der Salsola- und Salicornia-Arten (11), sowie in *Atriplex hortensis* (241) vor. Kleine,

---

Ann. 20, pag. 180. 282) CLARKE, Ber. 1879, pag. 1398. 283) WACKENRODER, Ann. 10, pag. 63. 284) SOUCHAY u. LENSSEN, Ann. 103, pag. 308. 285) HARFF, Arch. Pharm. (2) 5, pag. 264. 286) BURCKHARDT, Ebend. 11, pag. 250. 287) WITTSTEIN, Repert. Pharm. 57, pag. 43. 288) H. ROSE, POGG. Ann. 53, pag. 126. 289) LEFORT, Ann. 56, pag. 246. 290) GILM, Journ. pr. Chem. 75, pag. 49. 291) SAINT-EVRE, Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 461. 292) BERTHELOT, Ebend. (5) 29, pag. 351. 293) EDER, Ann. Phys. Beibl. 4, pag. 379. 294) MATHIEU-PLESSY, Compt. rend. 97, pag. 1033. 295) COLLIN, Ber. 1870, pag. 315. 296) BUSSY, Ann. 29, pag. 312; Journ. pr. Chem. 16, pag. 395. 297) LENSSEN u. LÖWENTHAL, Journ. pr. Chem. 86, pag. 314. 298) REES REECE, Compt. rend. 21, pag. 1116. 299) NILSON, Ber. 1880, pag. 1439. 300) BUNSEN u. BAHR, Ann. 137, pag. 1. 301) DELAFONTAINE, Ann. chim. phys. (5) 14, pag. 238. 302) CLÈVE u. HÖGLUND, Bull. soc. chim. 18, pag. 294. 303) BUNSEN, Ann. 86, pag. 286. 304) HOLTZMANN, Journ. pr. Chem. 84, pag. 81. 305) ERK, Jahresber. 1870, pag. 319; Zeitschr. Chem. 1871, pag. 111. 306) GREENISH, Pharm. J. Transact. (3) 7, pag. 909. 307) ROBINSON, Proceed. R. Soc. 37, pag. 150. 308) BERINGER, Ann. 42, pag. 143. 309) JOLIN,

wasserfreie Krystallkörner (242). Bei 13° in 31·60 Thln. (216), bei 21·8° in 26·78 Thln. beim Siedepunkt der Lösung in 16·02 Thln. Wasser löslich (236 vergl. 242), Lösungswärme (219), Bildungswärme 219, Kryohydrat (230). Die Schwerlöslichkeit des Salzes lässt sich für eine vorläufige Trennung von Kalium und Natrium verwerthen (243).

$C_2O_4HNa + H_2O$ (244, 88, 216). Kleine, monokline (113) Krystalle, bei 10° in 67·57 Thln. (216), bei 15·5° in 60·3 Thln., bei 100° in 4·7 Thln. Wasser löslich (242). Lösungswärme: (219, 245), Bildungswärme (219).

C_2O_4KNa, von WENZEL beschrieben, scheint nicht zu existiren (246).

Das Lithiumsalz $C_2O_4Li_2$ (247, 249, 250), bildet undeutliche Krystallwarzen oder Krusten. Bei 19·5° in 13·1 Thln. Wasser löslich. Durch Alkohol fällbar (247). Spec. Gew. 2·1213 bei 17·5° (250). — $C_2O_4HLi + H_2O$ (248, 247, 249), Tafeln bei 10° in 14·8 Thln. (248), bei 17° in 12·8 Thln. Wasser löslich (247). — $C_2O_4Li(NH_4) + H_2O$.

Rubidiumsalze, $C_2O_4Rb_2 + H_2O$. Monoklin, isomorph mit dem Kaliumsalz (251, 252), — C_2O_4HRb. Monoklin (251, 252). — $C_2O_4HRb \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Grosse Krystalle (252), anscheinend triklin, bei 21° in 47 Thln. Wasser, bei Siedehitze sehr leicht löslich. Spec. Gew. 2·1246 bei 18° (253).

Berylliumsalze, $C_2O_4Be + Be(OH)_2 + H_2O$ (254), — $C_2O_4Be + 6Be(OH)_2 + 6H_2O$ (254), Beim Verdampfen einer Lösung von Beryllerde in wässriger Oxalsäure bleibt eine gummiartige, sehr süsse Masse zurück (VAUQUELIN) Vergl. (255), — $C_2O_4Be + C_2O_4(NH_4)_2$ (255, 256), Monoklin (257), — $C_2O_4Be + C_2O_4K_2$ (255). In kaltem Wasser schwer löslich. — $C_2O_4Be + Be(OH)_2 + C_2O_4K_2 + 2H_2O$. Grosse, glasglänzende Krystalle (258).

Magnesiumsalze. $C_2O_4Mg + 2H_2O$ (244). Sandiges Pulver, erst in 1500 Thln. kaltem oder 1300 Thln. siedendem Wasser löslich (242). Auch in freier Oxalsäure kaum löslicher. (244). Wird erst bei 150° unter theilweiser Zersetzung wasserfrei (242). Citronensaures Ammoniak verhindert seine Fällung (259). — $C_2O_4Mg + C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (260, 242). — Magnesium-Ammoniak-Doppelsalze s. (260, 261, 242).

Calciumsalze. $C_2O_4Ca + H_2O$ und $+ 3H_2O$ (247). In der Natur, namentlich im Pflanzenreich sehr verbreitet. (S. oben). Aus concentrirten oder warmen Lösungen von Calciumsalzen wird das Salz mit $1H_2O$ gefällt und bildet ein aus monoklinen Täfelchen bestehendes Krystallpulver (23, 247), Spec. Gew.: 2·200 (263). Aus äusserst verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz zum Theil oder ausschliesslich in kleinen quadratischen Krystallen mit $3H_2O$ ab (247). In der letzteren Form wird es auch bei langem Stehen aus seiner Lösung in sehr verdünnter Salzsäure ausgsechieden (247), tritt auch mit $3H_2O$ in Quadratoctaëdern im Pflanzenreich auf (23). Grössere Krystalle von oxalsaurem Calcium lassen sich z. B. durch Diffusion einer verdünnten Oxalsäurelösung in eine Lösung von Zuckerkalk gewinnen (264, vergl. 269, 266). Das Salz mit 3 Mol. Wasser verliert bei 100—110° nur 2 Mol., während das letzte erst über 200° entweicht und beim Erkalten begierig wieder angezogen wird. Das ganze wasserfreie Salz zeigt sich beim Berühren stark elektrisch. In stärkerer Hitze zerfällt es glatt in Kohlenoxyd und kohlensaures Calcium. Das oxalsaure Calcium ist unlöslich in Wasser, wäss-

---

Bull. soc. chim. 21, pag. 533. 310) CLÈVE, Compt. rend. 91, pag. 381. 311) Ders., Ebend. 97, pag. 94. 312) Ders., Bull. soc. chim. 43, pag. 162. 313) WINKLER, Journ. pr. Chem. 102 pag. 273. 314) CZUDNOWICZ, Ebend. 80, pag. 31. 315) HERMANN, Ebend. 82, pag. 385. 316) CLEVE, Bull. soc. chim. 21, pag. 196. 317) NILSON, Ber. 1880, pag. 1437. 318) KUHLMANN, Ann. 126, pag. 75. 319) CROOKES, Bull. soc. chim. 1, pag. 278. 320) STRECKER, Ann. 135, pag. 207. 321) WILLM, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 488. 322) CARSTANJEN, Ebend. 1868, pag. 69. 323) LAMY u. DESCLOIZEAUX, Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 310. 324) CLEVE, Bull. soc. chim. 21, pag. 246. 325) MARIGNAC, Ann. chim. phys. (3) 38, pag. 148. 326) CLEVE, Bull. soc. chim. 43, pag. 359. 327) DELAFONTAINE, Jahresber. 1880, pag. 299. 328) BERLIN, Journ. pr. Chem. 58, pag. 145. 329) PAYKULL, Ber. 1879, pag. 1719. 330) HERMANN, Journ. pr. Chem. 97, pag. 337. 231) HAUSMANN u. LÖWENTHAL, Ann. 89, pag. 104. 332) VOGEL, N. Jahrb. Pharm. 4, pag. 193. 333) Ders., Jahresber. 1855, pag. 465. 334) BOUQUET, Ann. 64, pag. 278. 335) BERZELIUS, Lehrb. IV, Aufl. 4, pag. 510. 336) PELOUCE, Ann. chim. phys. 79, pag. 104; Ann. 42, pag. 206. 337) MAUMENÉ, Bull. soc. chim. 13, pag. 194. 338) FRESENIUS,

rigem Ammoniak, Essigsäure, Oxalsäure und Lösungen von Chloriden der Alkalien oder Erdalkalien, wenig löslich in Milchsäure, aber leicht in Mineralsäuren (Vergl. 247), auch in Phosphorsäure (266).

Ueber die Einwirkung verschiedener Säuren unter wechselnden Bedingungen s. (265, 207). Heisse Lösungen von Magnesium- oder Zinksalzen lösen das Salz in erheblicher Menge (247, 267). Auch Manganchlorür macht es etwas löslich (268). Von organischen Verbindungen vermögen nicht nur Eiweissstoffe, sondern auch Kohlehydrate etwas oxalsaures Calcium zu lösen. (Vergl. 270). Von concentrirter Kalilauge wird dem Salz die Oxalsäure entzogen, während diese umgekehrt aus verdünnten Lösungen des Kaliumsalzes durch Calciumhydroxyd aufgenommen wird (14). Durch kohlensaure Alkalien wird das oxalsaure Calcium in der Hitze (SCHEELE) und, bei steter Ersetzung des entstandenen Kaliumoxalats durch neues Carbonat, auch in der Kälte (262), allmählich vollständig zersetzt. Ein grösserer Ueberschuss von oxalsaurem Kalium hindert diese Zersetzung (262). Durch Digeriren mit salpetersaurem Silber wird das Calciumsalz vollständig zerlegt (273).

$C_2O_4Ca + CaCl_2 + 7H_2O$ (271, 272), — $3C_2O_4Ca + CaCl_2 + 8H_2O$ (271), — $2C_2O_4Ca + CaCl_2 + 24H_2O$ (247?, vergl. 271).

Strontiumsalze, $C_2O_4Sr + 2\frac{1}{2}H_2O$ (kalt gefällt) $+ H_2O$ (heiss gefällt) (275, vergl. 276). Mikrokrystallinischer Niederschlag. Löslich in 12000 Thln. kaltem (275), in 1920 Thln. siedendem Wasser (HOPE). Wenig löslich in Essigsäure und Oxalsäure. Wird in erheblicher Menge gelöst von Salmiak und namentlich von salpetersaurem Ammoniak (277). — $(C_2O_4H)_2Sr + 2H_2O$. Aus einer mit Salzsäure und Oxalsäure versetzen Chlorstrontiumlösung in glänzenden Prismen abgeschieden. Verwittert an der Luft und zerfällt mit Wasser in Oxalsäure und neutrales (275, vergl. 278). — $C_2O_4Sr + SrCl_2 + 6H_2O$ (272). — $3C_2O_4Sr + SrCl_2 + 16H_2O$ (272).

Bariumsalze. $C_2O_4Ba + H_2O$ (244, 276, 242). Mikrokrystallinischer Niederschlag. Löslich in 2590 Thln. kaltem, in 2500 Thln. siedendem Wasser (242), leichter in Essigsäure und Oxalsäure, reichlich auch in Ammoniaksalzlösungen (277, 279). Die wässrige Lösung fällt Calcium- und Strontiumsalze. Bei 100° getrocknet hält das Salz $\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Mit diesem Wassergehalt scheidet es sich auch aus siedenden Lösungen ab (242). — $(C_2O_4H)_2Ba + 2H_2O$. Krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in heisser Oxalsäurelösung in glänzenden Nadeln (242, 276). Monoklin (113). Bei 17° in 392 Thln. Wasser löslich. Wird durch heisses Wasser in Oxalsäure und neutrales Salz zerlegt (242).

Zinksalz. $C_2O_4Zn + 2H_2O$ (280, 281, 244). Mikrokrystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Löslich in Ammoniak und Ammoniaksalzen (277). Ueber 100° wasserfrei. Spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2·582 bei 17·5° = 2·562 bei 24·5° (282). — $C_2O_4Zn + C_2O_4(NH_4)_2 + 3H_2O$ (283, 260). — $C_2O_4Zn + C_2O_4K_2 + 4H_2O$ (260).

Cadmiumsalz, C_2O_4Cd. Entsteht wasserfrei als amorphes Pulver beim Digeriren von kohlensaurem Cadmium mit Oxalsäure; wird durch Fällung als ein aus mikroskopischen Blättchen bestehender Niederschlag mit $3H_2O$ erhalten (284, 333, vergl. 281). Löslich in 13000 Thln.

Ann. 59, pag. 125. 339) v. REIS, Ber. 1881, pag. 1172. 340) CHYDENIUS, POGG. Ann. 119, pag. 43. 341) CLEVE, Bull. soc. chim. 21, pag. 116. 342) SOUCHAY u. LENSSEN, Ann. 105, pag. 245. 343) STOLBA, Zeitschr. analyt. Chemie 1879, pag. 600. 344) SVENSSEN, Ber. 1870, pag. 314. 345) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 283. 356) DINGL. polytechn. Journ. 255, pag. 122. 347) HEINTZ, Ann. 111, pag. 205. 348) SCHWARZENBERG, Ann. 64, pag. 126. 349) MUIR, Journ. chem. soc. 33, pag. 192. 350) MOISSAN, Compt. rend. 92, pag. 792. 351) BERLIN, BERZELIUS' Jahresber. 24, pag. 244. 332) DINGLER, KASTNER's Arch. 18, pag. 251. 353) WERNER, Journ. chem. soc. (1887) 1, pag. 383. 354) Ders., Ebend. (1888) 1, pag. 404. 355) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 105. 356) Ders., Ebend. 30, pag. 1. 357) CROFT, Phil. Magaz. 21, pag. 197. 358) MALAGUTI, Compt. rend. 16, pag. 456; Ann. 48, pag. 245. 359) GRAHAM, Ann. 29, pag. 1. 360) WARINGTON, Philos. Magaz. 21, pag. 202. 361) HAIDINGER, POGG. Ann. 76, pag. 107. 362) SCHUNK, Jahresber. 1885, pag. 323. 363) SIEGFRIED, Journ. pr. Chem. (2) 31, pag. 543. 364) HARTLEY, Proc. Roy. Soc. 21, pag. 499. 365) CLARKE u. KEBLER, Ber. 1881, pag. 36, 1639. 366) PÉLIGOT, Ann. 43, pag. 255.

kaltem, in 11000 Thln. siedendem Wasser, nur wenig reichlieher in Essigsäure und Oxalsäure, leicht in Mineralsäuren, Ammoniak und Ammoniaksalzen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und hinterlässt bei 340° ein gelblich grünes Gemenge von Cadmium und Cadmiumoxyd (284). Spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 3·310 bei 17° (282). — $C_2O_4Cd + 2NH_3 + 2H_2O$ (284), — $C_2O_4Cd + 4C_2O_4(NH_4)_2 + 8H_2O$ (235), $+ 7H_2O$ (284), — $C_2O_4Cd + 6C_2O_4(NH_4)_2 + 9H_2O$. — $C_2O_4Cd + 8C_2O_4(NH_4)_2 + 11H_2O$. — $C_2O_4Cd + K_2C_2O_4 + 2H_2O$. + $C_2O_4Cd + C_2O_4Na_2 + 2H_2O$ (284).

Quecksilbersalze: $C_2O_4(Hg)_2$ (284—289). Weisser, lockrer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Oxalsäure. Zerfällt wegen seines Gehalts an hygroskopischer Feuchtigkeit schon bei 100° in metallisches Quecksilber und Oxydsalz, während das aus dem letzteren bei 162° entstehende ganz trockne Oxydulsalz sich erst bei 175° zersetzt (284). Es verpufft bei raschem Erhitzen und explodirt auf Schlag (10). Das feuchte Salz schwärzt sich am Licht (285). Beim Erwärmen mit oxalsauren Alkalisalzen liefert es unter Abscheidung von Quecksilber Doppelsalze des Oxydsalzes (284). — $2C_2O_4Hg_2 + (NO_3)_2Hg_2$ (290), — $C_2O_4Hg_2 + 4Hg(CN)_2$ (?) (291).

C_2O_4Hg (275, 285, 286). Durch Fällung (285, 275), oder durch Digestion von Quecksilberoxyd mit Oxalsäure (286, 275), zu gewinnen. Amorphes, weisses Pulver, unlöslich auch in Oxalsäure, leicht löslich in Salzsäure, schwer in kalter Salpetersäure. Vorsichtig auf 162° erhitzt verzischt das Salz unter Zurücklassung von reinem Oxydulsalz: $2C_2O_4Hg = C_2O_4Hg_2 + 2CO_2$. In höherer Temperatur verpufft es zu Quecksilber und Kohlensäure. Explodirt beim Reiben oder Schlagen (275). Bräunt sich am Licht (286). Bildungswärme (292), — $C_2O_4Hg + C_2O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$ (286, 275). Krystallisirt nach dem Auflösen des Oxydsalzes in einer siedenden Lösung von oxalsaurem Ammoniak beim Erkalten in weissen, mikroskopischen Prismen, die sich am Licht schnell zersetzen (275). Anwendung der Lösung in der Photometrie (293). — $C_2O_4Hg + C_2O_4K_2 + 2H_2O$ (275).

Aluminiumsalze. Eine Auflösung von Thonerde in Oxalsäure hinterlässt beim Verdampfen eine amorphe, süsslich adstringirend schmeckende Masse von saurer Reaction. Aluminium wird bei 200° von Oxalsäurelösung angegriffen (294). — $C_2O_4 \cdot Al_2O_2 + 2H_2O$ (294). — $(C_2O_4)_2Al_2O + C_2O_4(NH_4)_2 + 6H_2O$ (295). — $(C_2H_4 \cdot Al_2O_2 + 3C_2O_4(NH_4)_2 + 5H_2O$ (295). — $(C_2O_4)_2Al_2O + C_2O_4K_2 + 3H_2O$ (295). — $(C_2O_4)_3Al_2 + 3C_2O_4Na_2 + 3H_2O$ (296). — $(C_2O_4)_2Al_2O + 2C_2O_4Na_2 + 5H_2O$ (297). — $(C_2O_4)_2Al_2O + 2C_2O_4Na_2 + 7H_2O$ (295). — $(C_2O_4)_2Al_2O + 3C_2O_4Na_2 + 6H_2O$ (295). — $(C_2O_4)_2Al_2O + C_2O_4Mg + 6H_2O$ (295). — $(C_2O_4)_3Al_2 + 3C_2O_4Ba + 9H_2O$ (295, vergl. 298). — $(C_2O_4)_3Al_2 + 3C_2O_4Sr + 18H_2O$ (298).

Scandiumsalz, $(C_2O_4)_3Sc_2 + 6H_2O$ (299).

Yttriumsalz, $(C_2O_4)_3Y_2 + 3H_2O$ (300—302). — $(C_2O_4)_3Y_2 + 4C_2O_4K_2 + 12H_2O$ (302). — $(C_2O_4)_3Y_2 + C_2O_4K_2 + H_2O$ (302).

Ceriumsalz, $(C_2O_4)_3Ce_2 + 9H_2O$ (309), $12H_2O$. (305). Niederschlag in 8175 Thln. Wasser löslich (309), durch Verdunsten seiner salpetersauren Lösung in Rhomboëdern krystallisirbar (304). Verliert bei 100° ⅔ seines Krystallwassers und beginnt bei 180° sich zu zersetzen (305, vergl. 303, 306—308). Bildet mit oxalsaurem Kalium ein unlösliches Doppelsalz (BERZELIUS).

---

367) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 59, pag. 20; Ann. 48, pag. 235. 368) EBELMEN, Ann. 43, pag. 286. 369) GRAHAM, GMELIN's Handb. IV, Aufl. 4, pag. 848. 370) CROFT, Journ. pr. Chem. 73, pag. 59. 371) HOW, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 246. 372) GORGEU, Compt. rend. 47, pag. 929. 373) LIEBIG, Ann. 95, pag. 116. 374) WINKELBLECH, Ann. 13, pag. 280. 375) FROMHERZ, SCHWEIGG. Journ. 44, pag. 339. 376) BERTHIER, Ann. chim. phys. 51, pag. 88. 377) VOGEL, Journ. pr. Chem. 6, pag. 339. 378) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 46, pag. 283. 379) Ders., Ebend. 53, pag. 633. 380) Ders., Ebend. 68, pag. 276. 381) DÖBEREINER, SCHWEIGG. Journ. 62, pag. 90. 382) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 76, pag. 238. 383) MAGNUS, POGG. Ann. 3, pag. 88. 384) EDER u. VALENTA, Chem. Centralbl. 1880, pag. 812, 828. 385) EDER, Ber. 1880, pag. 500. 386) Ders., DINGL. polytechn. Journ. 235, pag. 376. 387) Ders., Wien. akad. Ber. (2) 82, pag. 606. 388) DRAPER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 376. 389) HAIDINGER, POGG. Ann. 94, pag. 264. 390) ROSE, Ebend. 94, pag. 459. 391) SCHÖNBEIN, Journ. pr. Chem. 66, pag. 275. 392) JODIN, Compt. rend. 94, pag. 1315. 393) BIRNIE, Jahresber. 1883, pag. 1045. 394) NEEDHAM, Chem. Centralbl. 1885, pag. 156.

Erbiumsalz, $(C_2O_4)_3Er_2 + 3H_2O$ (300). Unlöslich (302). Das reine Salz wird aus sauren Lösungen als rothes, krystallinisches Pulver mit $9H_2O$ gefällt (310). — $(C_2O_4)_3Er_2 + C_2O_4K_2 + H_2O$ (302). — $(C_2O_4)_3Er_2 + 4C_2O_4K_2 + 12H_2O$ (302).

Samariumsalz, $(C_2O_4)_3Sm_2 + 10H_2O$ (311, 312). — $(C_2O_4)_2SmK + 2\frac{1}{2}H_2O$ (312).

Indiumsalz, $(C_2O_4)_3In_2 + 6H_2O$ (313).

Lanthansalz, $(C_2O_4)_3La_2 + 9H_2O$ (314—316, 301).

Didymsalz, $(C_2O_4)_3Di_2 + 10H_2O$ (324, vergl. 325, 315). — $(C_2O_4)_3Di_2 + 2NO_3H + 11H_2O$ (326). — $(C_2O_4)_3Di_2 + C_2O_4K_2 + 4H_2O$ (324).

Ytterbiumsalz, $(C_2O_4)_3Yb_2 + 10H_2O$ (317).

Thalliumsalze, $C_2O_4Tl_2$. Vierseitige Blättchen (318), oder Prismen. Löslich in 69·27 Thln. Wasser bei 15°, in 11·07 Thln. bei 100° (319). Monoklin. Spec. Gew. 6·310 (323); $+ 4H_2O$ (322). — $C_2O_4HTl + H_2O$ (318, 319, 323). Grosse, perlmutterglänzende Blätter (319), oder monokline Prismen (323), die schon bei 30—40° zu verwittern beginnen. Spec. Gew. 3·971 (323). Bei 15° in 18·73 Thln. Wasser, in Siedehitze äusserst leicht löslich (319). Aus heiss gesättigter Lösung wasserfrei krystallisirend (323). — $C_2O_4HTl + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (322, 323). — Trikline Krystalle vom spec. Gew. 2·921, bei 23° in 1·3 Thln. Wasser löslich (323). — $(C_2O_4)_3Tl_2$(?) (321), fast unlösliches, krystallinisches Pulver. — $(C_2O_4)_3Tl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 + 6H_2O$ (320).

Decipiumsalz, $C_2O_4Dp + 4H_2O$ (327). — Zirkonsalz, $(C_2O_4)_2Zr + H_2O$ (328, ? 329). Bildet mit Alkalioxalaten Doppelsalze von der Zusammensetzung $(C_2O_4)_2Zr + 2C_2O_4R_2 + 3$ oder $+ 4H_2O$ (329). — Titansalz, $(C_2O_4)_2Ti + 12TiO_2 + 12H_2O$. Käsiger Niederschlag, löslich in Titanchlorid und in Oxalsäure. (H. Rose). Vergl. (330).

Zinnsalz, C_2O_4Sn. Krystallinischer Niederschlag. Giebt mit oxalsauren Alkalien leicht zersetzliche, lösliche Doppelsalze (331, 332, 334), spec. Gew. 3,558 bei 18°, 3,584 bei 23,5° gegen Wasser von 4° (93). Löslich in Salmiak und salpetersaurem Ammoniak (277). — $C_2O_4Sn + C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ (331), und $+ 3H_2O$ (235). — $C_2O_4Sn + C_2O_4K_2 + H_2O$ (331). Trikline Krystalle (235). — $C_2O_4Sn + C_2O_4Na_2$ (331), — $6SnO_2 + C_2O_4H_2 + 5H_2O$ (331).

Bleisalz, C_2O_4Pb. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (Vergl. 338), sehr wenig löslich in Essigsäure und Oxalsäure, leicht in Salpetersäure. Lässt sich auch in kleinen Nadeln erhalten (335). Zersetzt sich bei 300°: $2C_2O_4Pb = Pb_2O + 3CO_2 + CO$ (336, 337). Löslich in heissen Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak (277). Auch in Zuckersaft (270). Das Salz ist zur Titerstellung der Chamäleonlösung empfohlen (343). — $C_2O_4Pb + 2PbO$ (336). — $C_2O_4Pb + (NO_3)_2Pb + 2H_2O$ (336). — $C_2O_4Pb + 3(NO_3)_2Pb + 2PbO + 3H_2O$ (336). — $C_2O_4Pb + C_2O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (339).

Thoriumsalz, $(C_2O_4)_2Th + 2H_2O$. — $(C_2O_4)_2Th + 2C_2O_4K_2 + 4H_2O$ (341).

Arsen-Kaliumsalz. $(C_2O_4)_3AsK_3 + 3H_2O$? (342).

Antimonsalze. $C_2O_4 \cdot SbOH$ (344, vergl. 345, 342). Scheidet sich aus einer salzsauern Lösung von Antimonchlorür und Oxalsäure als körniger Niederschlag ab. Bildet zahlreiche

---

395) Winkelblech, Ann. 13, pag. 148. 396) Ders., Ann. 13, pag. 253. 397) Schneider, Pogg. Ann. 101, pag. 387. 398) Döbereiner, Schweigg. Journ. 28, pag. 161. 399) Deville, Ann. 102, pag. 326. 400) Gibbs u. Genth, Ann. 104, pag. 150. 401) Jörgensen, Journ. pr. Chem. (2) 18, pag. 209. 402) Ders., Ebend. 19, pag. 49. 403) Ders., Ebend. 23, pag. 227. 404) Ders., Ebend. 31, pag. 49. 405) Braun, Ann. 132, pag. 43. 406) Laugier, Berzelius' Jahresber. 1, pag. 53. 407) Rautenberg, Ann. 113, pag. 360. 408) A. Vogel, Journ. pr. Chem. 6, pag. 342. 409) Löwe, Ebend. 79, pag. 425. 410) Dujardin, Ebend. 15, pag. 309. 411) Sestini, Zeitschr. analyt. Chem. 1863, pag. 21. 412) Pelouze, Ann. chim. phys. 49, pag. 112. 413) Cazeneuve, Compt. rend. 89, pag. 525. 414) Troost, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 103. 415) Lamy, Chem. Centralbl. 1865, pag. 597. 416) Wöhler, Ann. 30, pag. 4. 417) Husemann, Jahresber. 1860, pag. 17. 418) Bunge, Ann. Suppl. 7, pag. 123. 419) Birnbaum u. Gaier, Ber. 1880, pag. 1270. 420) Kane, Philos. Transact. 1842, pag. 297. 421) Gros, Ann. 27, pag. 252. 422) Gibbs, Jahresber. 1881, pag. 309. 423) Marignac, Jahresber. 1857, pag. 135. 424) Cahours u. Demarçay, Bull. soc. chim. 27, pag. 510. 425) Dies., Ebend. 29,

Doppelsalze. Diese leiten sich von verschiedenen hypothetischen Antimonoxalsäuren ab (344). Von der einbasischen Antimonoxalsäure $C_2O_4 \cdot Sb \cdot C_2O_4H$ abgeleitet: $C_2O_4 \cdot Sb \cdot C_2O_4 \cdot NH_4 + 5H_2O$. — $C_2O_4 \cdot Sb \cdot C_2O_4K + \frac{1}{2}H_2O$ (344). Von der dreibasischen Antimonoxalsäure $(C_2O_4)_3SbH_3$ abgeleitet: $(C_2O_4)_3Sb(NH_4)_3 + 2H_2O$ (342, vergl. 88). — $(C_2O_4)_3SbK_3 + 3H_2O$ (344) $+ 6H_2O \cdot$ (342, vergl. 296, 345, 88, 700). Dieses Salz findet Anwendung in der Färberei (346). — $(C_2O_4)_3SbK_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$ (344). — $(C_2O_4)_3SbNa_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (344, vergl. 342) monoklin (235). Von der vierbasischen Antimonoxalsäure $HO \cdot \overset{V}{Sb}(C_2O_4)_4H_4$ abgeleitet: $HO \cdot Sb(C_2O_4)_4(NH_4)_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$ (344). Von der fünfbasischen Säure $\overset{V}{Sb}(C_2O_4)_5H_5$ abgeleitet: $Sb(C_2O_4)_5K_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (344).

Wismuthsalze, $(C_2O_4)_3Bi_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ (342) $+ 6H_2O$ (349, vergl. 348). — $C_2O_4 \cdot Bi.OH$ (349, vergl. 342, 347). — $(C_2O_4)_2Bi(NH_4) + 7C_2O_4(NH_4)_2 + 12H_2O$ (342). — $(C_2O_4)_2BiK + H_2O$ (344). — $(C_2O_4)_2BiK + 3C_2O_4K_2 + 12H_2O$ (342). — $(C_2O_4)_2BiK + 5C_2O_4K_2 + 12H_2O$ (342).

Chromsalze, C_2O_4Cr (350). Gelbes, krystallinisches Pulver, erhalten durch heisse Fällung von essigsaurem Chromoxydul durch Oxalsäure in einer Kohlensäureatmosphäre und Abdestilliren der Essigsäure. Im trocknen Zustande beständig. — $(C_2O_4)_3Cr_2$ (?). Beim Auflösen von Chromhydroxyd in wässriger Oxalsäure entsteht eine kirschrothe Lösung, welche beim Verdunsten in der Kälte eine glasartige, violettschwarze Masse hinterlässt. Die Lösung färbt sich beim Erhitzen grün, beim Erkalten wieder kirschroth. Beim Verdampfen in Siedehitze bleibt ein grünes Salz zurück (351, 352). Mit oxalsauren Alkalien und alkalischen Erden bildet das Chromoxydsalz zwei Reihen von Doppelsalzen. Diejenigen der ersten Reihe, der Formel $(C_2O_4)_4Cr_2\overset{1}{M}_2$ entsprechend, sind roth, in Wasser mit kirschrother Farbe löslich. Die Doppelsalze der zweiten Reihe, welche der Formel $(C_2O_4)_6Cr_2\overset{1}{M}_6$ entsprechen, sind blau, in Wasser mit blaugrüner, beim Erhitzen in Grün übergehender Farbe löslich (354). Beim Verdampfen in der Hitze hinterlassen die Lösungen der Doppelsalze grüne, amorphe Verbindungen, die beim Auflösen und Verdunsten in der Kälte wieder in die krystallinischen rothen oder blauen Verbindungen übergehen. Die Salze der rothen Serie verbinden sich mit Oxalsäure oder oxalsauren Salzen leicht zu den Salzen der blauen Serie. Durch Alkalien werden sie in Salze der Formel $C_2O_4)_4Cr_2\overset{1}{M}_4(OH)_2$ verwandelt, welche bei 300° 1 Mol. Wasser abgeben (354). Die meisten dieser Chromoxyddoppelsalze zeigen Pleochroïsmus.

$(C_2O_4)_3Cr_2 + C_2O_4(NH_4)_2 + 8H_2O$. Glänzende, granatrothe Krystalle, selbst in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich (351). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4(NH_4)_2 + 6H_2O$. Blaue Blättchen. Bei 15° in $1\frac{1}{3}$ Thln. Wasser löslich (351). Monoklin (88). — $(C_2O_4)Cr_2Cl_2 + 10NH_3$ (Chloropurpureochromoxalat). Rothe, rechtwinklige Prismen (355). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 12NH_3 + 4H_2O$ (Luteochromoxalat). Gelber, krystallinischer Niederschlag (356). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + C_2O_4K_2 \mp 8H_2O$. Rothe Krystalle (357, vergl. 358, 354). Monoklin (238). Löslich in 10 Thln. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. — $(C_2O_4)_3Cr_2 + C_2O_4K_2 + 6NH_3 + 6H_2O$ (354). —

pag. 486. 426) BUTLEROW, Ann. 111, pag. 242. 427) GOLWKINSKY, Ann. 111, pag. 252. 428) LORIN, Ann. chim. phys. (4) 30, pag. 447. 429) HENNINGER, Ber. 1873, pag. 1134. 430) LIEBIG, Ann. 9, pag. 129. 431) ANSCHÜTZ, Ber. 1883, pag. 2412. 432) ANSCHÜTZ u. SCHÖNFELD, Ber. 1886, pag. 1442. 433) FRANKLAND, Ann. 126, pag. 109. 434) FRANKLAND u. DUPPA, Ann. 133, pag. 80. 435) Dies., Ebend. Ann. 135, pag. 25. 436) CHAPMANN u. SMITH, Journ. chem. soc. (2) 5, pag. 173. 437) Dies., Chem. Centralbl. 1869, pag. 280. 438) KRAUT, Ann. 245, pag. 239. 539) DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. 58, pag. 44. 440) WEIDMANN u. SCHWEIZER, POGG. Ann. 43, pag. 602. 441) ERLENMEYER, N. Repert. Pharm. 23, pag. 624. 442) REGNAULT, Jahresber. 1863, pag. 67, 70. 443) WEGER, Ann. 221, pag. 61. 444) KOPP, Ann. 95, pag. 320. 445) DE PONCY, Chem. Centralbl. 1885, pag. 148. 446) DE HEEN, Jahresber. 1883, pag. 118. 447) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 9, pag. 341. 448) Ders., Ebend. 9, pag. 338. 449) WÖHLER, Ann. 81, pag. 376. 450) GRODZKI u. KRÄMER, Ber. 1874, pag. 1492. 451) MALAGUTI, Ann. 32, pag. 49. 452) CAHOURS, Ann. 64, pag. 312. 453) SALOMON, Ber. 1875, pag. 1509. 554) PURDIE, Ber. 1887, pag. 1554. 455) CHANCEL,

$(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (357—360). Grosse, monokline (238) Prismen, im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden blau (vergl. 361). Das Pulver ist grün, die Lösung im reflectirten Licht grün, im durchfallenden roth. Absorptionsspectrum? (362). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4K_2 + C_2O_4K(NH_4) + 6H_2O$ (353). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4Na_2 + 3H_2O$ (351, 238, vergl. 88), $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Na_2 + 9H_2O$. Dunkelblaue Tafeln oder Prismen. Monoklin (88, 238). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4Na_2 + C_2O_4K_2 + 8H_2O$ (353). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Ca + 18H_2O$ (351). Rosenrothe Blättchen. — $+ 36H_2O$. Seidenglänzende, dunkelviolette Nadeln (298). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4Ca + C_2O_4K_2 + 8H_2O$ (364) und $+ 6H_2O$ (353). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Sr + 18H_2O$ (298) und $+ 12H_2O$ (365). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4Sr + C_2O_4K_2 + 12H_2O$ (365). Schwarzgrüne Krystallkrusten vom spec. Gew. 2·155 bei 12·8°. — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Ba + 18H_2O$ (298). Dunkelviolette Nadeln, in 30 Thln. siedenden Wassers löslich. — $+ 12H_2O$ (298, 365). — $+ 6$ oder $7H_2O$ (365). Grüne, bei Gaslicht violette Nadeln. — $+ 8H_2O$ (353). $(C_2O_4)_3Cr_2 + 2C_2O_4Ba + C_2O_4K_2 + 6H_2O$. Blass blaugrüne Nadeln (365). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + C_2O_4Mg + H_2O$ und $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Mg$ (?) (351). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Pb + 15H_2O$ (351). — $(C_2O_4)_3Cr_2 + 3C_2O_4Ag_2 + 9H_2O$ (351).

Uransalze, $(C_2O_4)_2Ur + 6H_2O$ (366, vergl. 367). Grünweisses, aus kleinen, quadratischen Säulen bestehendes (145) Pulver. Fast unlöslich. $(C_2O_4)_2Ur + C_2O_4H_2 + H_2O$ (?) (367). — $(C_2O_4)_2Ur + 2C_2O_4(NH_4)_2$ (367). — $(C_2O_4)_2Ur + C_2O_4K_2 + 10H_2O$ (?) (367). — $C_2O_4(UrO_2) + 3H_2O$ (366, 368, 145). Gelbes Krystallpulver, bei 14° in 125 Thln., bei 100° in 30 Thln. Wasser löslich. Die Lösung zersetzt sich lebhaft am Sonnenlicht (145). — $C_2O_4(UrO_2) + C_2O_4(NH_4)_2 + 4H_2O$ (366). — $C_2O_4(UrO_2) + C_2O_4K_2 + 3H_2O$ (368).

Mangansalz, $C_2O_4Mn + 3H_2O$ (369—372). Entsteht bei kalter Fällung als ein aus kleinen Prismen bestehender rosenrother Niederschlag, der schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser verliert (371, 372), daher oft wasserärmer gefunden wurde (331, 275). Bei der Fällung aus heissen, concentrirten Lösungen entsteht direct das weisse, aus kleinen octaëdrischen Krystallen bestehende Salz mit $2H_2O$ (370, 372). Löslich in 2460 Thln. kaltem, in 1250 Thln. siedendem Wasser. Spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2·453 bei 207°/4° (93). Beim Glühen im Kohlensäurestrom hinterbleibt reines Manganoxydul (373). — $C_2O_4Mn + NH_3 + 3H_2O$. Durch Zusatz von Ammoniak zu einer siedenden Lösung von oxalsaurem Mangan in oxalsaurem Ammoniak als weisses oder schwach grünliches Krystallmehl erhalten (275, vergl. 374). — $C_2O_4Mn + C_2O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$ (374, 275). — $C_2O_4Mn + 2C_2O_4(NH_4)_2 + 4H_2O$. — $C_2O_4Mn + 5C_2O_4(NH_4)_2 + 8H_2O$. — $C_2O_4Mn + 7C_2O_4(NH_4)_2 + 8H_2O$ (275). — $C_2O_4Mn + C_2O_4K_2 + 2H_2O$ (374, 275). — Manganoxyd löst sich in kalter Oxalsäurelösung mit brauner Farbe. Die Flüssigkeit zersetzt sich langsam in der Kälte, schnell in der Hitze unter Bildung von Kohlensäure und Oxydulsalz (375, 376). — $(C_2O_4)_3Mn_2 + 3C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (342, 689). Krystallisirt auf Zusatz von Alkohol aus der in Eiskälte bereiteten purpurrothen Lösung von Mangansuperoxydhydrat in saurem oxalsaurem Kalium. Entsteht immer als Zwischenprodukt, wenn Lösungen von Kaliumpermanganat in der Kälte mit Oxalsäure reducirt werden. Fast schwarze, an den Kanten mit rother Farbe durch-

---

Jahresber. 1850, pag. 469. 456) KALLE, Ann. 119, pag. 173. 457) TOUSSAINT, Ann. 120, pag. 237. 458) DUMAS, Ann. 16, pag. 288. 459) LÖWIG, Journ. pr. Chem. 83, pag. 129. 460) Ders., Ebend. 84, pag. 1. 461) BERGMAN, Opuscul. 1, pag. 256. 462) LEA, Chem. Centralbl. 1865, pag. 911. 463) SCHATZKY, Ber. 1885, pag. 221. 464) THÉNARD, Mém. de la soc. d'Arceuil 2, pag. 11. 465) DUMAS u. BOULLAY, Ann. chim. phys. 54, pag. 225. 466) FRANKLAND u. DUPPA, ROSCOE-SCHORLEMMER's Lehrb. 3, pag. 729. 467) BAUHOF, SCHWEIGG. Journ. 19, pag. 308. 468) CAHOURS u. DEMARÇAY, Bull. soc. chim. 27, pag. 510. 469) DUVILLIER u. BUISINE, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 296. 470) LIEBIG, Ann. 65, pag. 350. 471) VOLHARD, Ann. 158, pag. 118. 472) KOPP, Ann. 94, pag. 299. 473) BRÜHL, Ann. 203, pag. 27. 474) PERKIN, Journ. chem. soc. 45, pag. 508. 475) DELFFS, Ann. 92, pag. 277. 476) MENDELEJEF, Zeitschr. Chem. 1860, pag. 49. 477) KAHLBAUM, Siedetemperatur u. Druck, pag. 91. 478) ANDREWS, POGG. Ann. 75, pag. 501. 479) v. REIS, Ann. Phys. (2) 13, pag. 447. 480) GUTHRIE, Proc. Roy. Soc. 17, pag. 234. 481) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 33, pag. 332. 482) EGHIS, Ber. 1871, pag. 580. 483) DEBUS, Ann. 166, pag. 109. 484) LONGUININE, Compt.

scheinende monokline Prismen. Im Sonnenlicht und in der Wärme färbt sich die Verbindung durch Reduction unter Kohlensäureentwicklung rasch hell rosenroth: $(C_2O_4)_3Mn_2 = 2C_2O_4Mn + 2CO_2$.

Eisensalze. C_2O_4Fe. Kommt mit $1\frac{1}{2}$ H_2O als Humboldtit oder Eisenrasin in Braunkohlenlagern vor (19, 20). Mit $2H_2O$ erhält man die Verbindung durch Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Oxalsäure (377), oder oxalsauren Salzen (378—380) als gelbes Pulver. Mit demselben Wassergehalt bildet es kleine, glänzende, citronengelbe Krystalle, wenn es durch Reduction der Oxydsalzlösung im Sonnenlicht entsteht [DOEBEREINER's »Lichthumboldtit« (381)]. Löslich in 4500 Thln. kaltem, in 3800 Thln. siedendem Wasser (342). Leicht löslich in einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd. Sehr wenig löslich in Oxalsäure (384), schwer in den meisten verdünnten Säuren (377, 382). Bei 150—160° verliert es $\frac{1}{2}H_2O$ (373). Bei Luftabschluss weiter erhitzt, entwickelt es Kohlenoxyd und Kohlensäure, und hinterlässt Eisenoxydul, dem nur sehr wenig metallisches Eisen beigemengt ist (373, vergl. 383, 381, 393). Im Wasserstoffstrom wird bei 370° das Eisen reducirt, welches, bei 435° dargestellt, noch pyrophorisch ist, aber nicht mehr, wenn bis 470° erhitzt wurde (393). Beim Glühen des oxalsauren Eisenoxyduls an der Luft bleibt ein sehr fein vertheiltes, als Polirmittel benutztes Eisenoxyd zurück. Das Salz ist selbst in feuchtem Zustande luft- und lichtbeständig, oxydirt sich aber ausserordentlich schnell, wenn es mit Lösungen von Alkalioxalaten befeuchtet der Luft ausgesetzt wird (384).

$C_2O_4Fe + C_2O_4(NH_4)_2 + 3H_2O$ (384). Kleine, goldgelbe, glänzende Krystalle, die schon beim Uebergiessen mit Wasser zum Theil zersetzt werden und sich im feuchten Zustande äusserst leicht oxydiren. — $C_2O_4Fe + C_2O_4K_2 + H_2O$ (342, 384). Dem vorigen Salz sehr ähnlich. Es ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel (385), und findet als solches in der Photographie Anwendung (386, 394). —

$(C_2O_4)_3Fe_2$. Frisch gefälltes Eisenhydroxyd löst sich bei Lichtausschluss in kalter Oxalsäurelösung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, die beim Verdunsten einen braunen, nicht krystallisirbaren Syrup hinterlässt. Durch viel Alkohol werden aus letzterem ölige Tropfen gefällt (384). Die Lösung des Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur haltbar, bei 100° tritt theilweise Reduction zu Oxydulsalz ein. Diese Reduction wird sehr schnell, unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, durch das Licht bewirkt (381, 388, 387, 392). — $(C_2O_4)_3Fe_2 + 2Fe_2(OH)_6 + 4H_2O$ (384). — Mit den oxalsauren Salzen des Ammoniaks, der Alkalien und alkalischen Erden bildet das oxalsaure Eisenoxyd krystallisirbare Doppelsalze (359, 296) von schön grüner Farbe (389—391), welche, wie das Eisensalz selber, sehr lichtempfindlich sind (387): $(C_2O_4)_3Fe_2 + 3C_2O_4(NH_4)_2 + 8H_2O$ (384) $+ 6H_2O$ (88, vergl. 296) hellgrüne, lichtbeständige, monokline (88, 238) Krystalle. Spec. Gew. 1·7785 bei 17·5. Bei 0° in 2·34 Thln., bei 17° in 2·10 Thln., bei 100° in 0·29 Thln. Wasser löslich (384). — $(C_2O_4)_3Fe_2 + 3C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (359, 296, 384). Schöne, smaragdgrüne Krystalle. Isomorph mit dem vorigen Salz (88, 238). Spec. Gew. 1·4418 bei 17·5°. Bei 0° in 21·37 Thln., bei 17° in 14·97 Thln., bei 100° in 0·85 Thln. Wasser löslich (384). Das Salz verwittert an der

---

rend. 99, pag. 1118. 585) PURDIE, Ber. 1887, pag. 1554. 486) SALOMON, Ber. 1875, pag. 1506. 487) ETTLING, Ann. 19, pag. 18. 488) LÖWIG u. WEIDMANN, POGG. Ann. 50, pag. 107. 489) LÖWIG, Ebend. 37, pag. 400. 490) CAHOURS, Ann. 47, pag. 292. 491) GEUTHER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 652. 492) DITTMAR u. CRANSTON, Journ. chem. soc. (2) 7, pag. 441. 493) MARKOWNIKOFF, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 421. 494) BARATAJEW, Ber. 1886 (Ref.), pag. 58. 495) FITTIG u. DAIMLER, Ber. 1887, pag. 202; Ann. 249, pag. 182. 496) WISLICENUS, Ber. 1886, pag. 3225. 497) Ders., Ber. 1887, pag. 589. 498) Ders., Ber. 1887, pag. 3392. 499) Ders., Ann. 246, pag. 306, 339. 500) ARNOLD, Ann. 246, pag. 329. 501) WISLICENUS, Ann. 246, pag. 342. 502) BEYER u. CLAISEN, Ber. 1887, pag. 2178. 503) BRÖMME u. CLAISEN, Ber. 1888, pag. 1131. 504) LORIN, Bull. soc. chim. 49, pag. 344. 505) LIEBIG, POGG. Ann. 31, pag. 334. 506) DUMAS u. BOULLAY, Ann. chim. phys. 37, pag. 40. 507) MULDER, Ber. 1874, pag. 1631. 508) MICHAEL, Ber. 1887, Ref. pag. 793. 509) LEWY, Compt. rend. 21, pag. 371. 510) DEMARÇAY, Bull. soc. chim. 20, pag. 127. 511) MALAGUTI, Ann. chim. phys. 74, pag. 299; Ann. 37, pag. 66. 512) BEKETOFF, Ber. 1870, pag. 872; Journ. d. russ. chem. Ges. 7, pag. 99,

Luft, wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich im Dunkeln erst bei 230° (384). — $(C_2O_4)_3Fe_2 + C_2O_4K_2 + 5H_2O$ (384). Olivenbraune Krystalle. — $(C_2O_4)_3Fe_2 + 3C_2O_4Na_2 + 11H_2O$ (384), $+ 6H_2O$ (296), $+ 10H_2O$ (359), $+ 9H_2O$ (88). Monoklin (88, 238). Spec. Gew. 1·9731. Bei 0° in 3·08 Thln., bei 17° in 1·69 Thln., bei 100° in 0·55 Thln. Wasser löslich (384). — $(C_2O_4)_3Fe_2 + 3C_2O_4Ba + 7H_2O$ und $21H_2O$ (298). Gelbgrüne, seideglänzende Nadeln, in 80 Thln. siedendem Wasser löslich. — $(C_2O_4)_3Fe_2 + 3C_2O_4Sr + 18H_2O$ (398).

Kobaltsalze, $C_2O_4Co + 2H_2O$ (398, 395, 397). Rosenrothes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Oxalsäure, ziemlich leicht löslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak (396). Spec. Gew. des entwässerten Salzes = 2·325 bei 19°/4° (93). Zerfällt, bei Luftabschluss geglüht, in Kohlensäure und Metall (398, 399, 396). — $C_2O_4Co + 2CoO + 2H_2O$ (395). — $C_2O_4Co + 9C_2O_4(NH_4)_2 + 15H_2O$ (?) (396). — $C_2O_4(CoOH)(NH_4) + 2H_2O$ (?) (396). — $C_2O_4Co + C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (235). — $(C_2O_4)_3Co_2 + 3C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (690). Entsteht bei längerer Einwirkung von saurem, oxalsaurem Kalium auf frisch gefälltes Kobalthydroxyd in der Kälte. Schöne, fast schwarze, anscheinend monokline Krystalle, in sehr dünnen Lamellen deutlich dichroïtisch (dunkelblau und smaragdgrün). Die Lösung zersetzt sich in der Hitze unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Oxydulsalz. — $(C_2O_4)_3Co_2 + 3C_2O_4KNa + 6H_2O$ (690). Aus dem vorigen Salz durch Chlornatrium erhalten. — $(C_2O_4)_3Co_2 + 12NH_3 + 4H_2O$ (Luteokobaltoxalat) (400). — $(C_2O_4)_3Co_2 + 10NH_3 + 6H_2O$ (Roseokobaltoxalat) (400, 404). $(C_2O_4)_2Co_2Cl_2 + 10NH_3$ (Chloropurpureokobaltoxalat) (401). — $(C_2O_4)_2Co_2Br_2 + 10NH_3$ (Bromopurpureokobaltoxalat (402). — $(C_2O_4)_2Co_2(NO_3)_2 + 10NH_3$ (Nitratopurpureokobaltoxalat) (403). — $(C_2O_4)_2Co_2(NO_2)_2 + 10NH_3$ (400, 405). — $(C_2O_4)_2Co_2(SO_4H)_2 + 10NH_3 + 2H_2O$ (400). — $(C_2O_4)_2Co_2(SO_4)_2Co_2(OH)_4 + 10NH_3 + 12H_2O$ (400.)

Nickelsalze, $C_2O_4Ni + 2H_2O$ (398, 396, 397). Hellgrüner Niederschlag, in Wasser und Oxalsäure fast unlöslich. Leicht löslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak (396). Spec. Gew. des entwässerten Salzes = 2·235 bei 18·5°/4° (93). Zerfällt, bei Luftabschluss geglüht, in Kohlensäure und Metall (399, 397). — $C_2O_4Ni + 2NH_3 + 5H_2O$ (438). Scheidet sich aus der blauen ammoniakalischen Lösung des vorigen Salzes beim Verdunsten in grünen, krystallinischen Krusten ab. (Trennung von Kobalt und Nickel) (406). Verliert an der Luft Wasser und etwas Ammoniak, daher früher für $C_2O_4Ni + NH_3 + 3H_2O$ gehalten (396). — $C_2O_4Ni + C_2O_4K_2 + 6H_2O$ (235). — $C_2O_4Ni + C_2O_4Co + 4NH_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (407) oder $(C_2O_4(Co, Ni) + 2NH_3 + 2H_2O$? (438).

Kupfersalze, $C_2O_4Cu + H_2O$ (331, vergl. 408), $+ \frac{1}{2}H_2O$? (409), hell grünlichblaues Pulver, unlöslich in Wasser und Oxalsäure. Schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, vergl. (410, 411.) Wird bei 120° noch nicht ganz wasserfrei (409). Zersetzt sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und glänzende Blättchen von metallischem Kupfer (412). Auch beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung auf 150° wird Kupfer ausgeschieden (413). — $C_2O_4Cu + NH_3$ und $C_2O_4Cu + 2NH_3 + H_2O$ sind durch Behandlung des oxalsauren Kupfers mit wässrigem Ammoniak erhalten (613), $C_2O_4Cu + C_2O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$, (613, 359). Blaue luftbeständige, trikline Krystalle (235), — $C_2O_4Cu + C_2O_4K_2 + 2H_2O$ Triklin (235)

---

513) HENRY, Ber. 1872, pag. 953. 514) Ders., Ber. 1871, pag. 598. 515) v. RICHTER, Ber. 1877, pag. 2228. 516) ANSCHÜTZ, Ber. 1886, pag. 2158. 517) CAHOURS, Bull. soc. chim. 21 pag. 77. 518) CAHOURS u. DEMARÇAY, Ber. 1876, pag. 1610. 519) ERLENMEYER, Ann. 139, pag. 229. 520) CAHOURS, Bull. soc. chim. 21, pag. 358. 521) BALARD, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 309. 522) CAHOURS, Ebend. (3) 19, pag. 342. 523) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. 130, pag. 198. 524) CAHOURS u. HOFMANN, Ann. 102, pag. 285. 525) KEKULÉ u. RINNE, Ber. 1873, pag. 386. 526) ROSER, Ber. 1881, pag. 940, 1750. 527) HEINTZ, POGG. Ann. 108, pag. 70. 528) BALARD, Ann. chim. phys. (3) 4, pag. 93; Ann. 42, pag. 196. 529) BACALOGLIO, Journ. pr. Chem. 81, pag. 379. 530) TOUSSAINT, Ann. 120, pag. 237. 531) COPPET, Ann. 137, pag. 105. 532) ENGEL, Compt. rend. 79, pag. 808. 533) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 12, pag. 417. 534) OST u. MENTE, Ber. 1886, pag. 3228. 535) OSTWALD, Journ. pr. Chem. (2) 32 pag. 371. 536) FRANCHIMONT, Jahresber. 1885, pag. 1313. 537) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 188. 538) SÉNARMONT, Jahresber. 1857, pag. 296. 539) DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. 15, pag. 46. 540) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. (2) 10, pag. 193. 541) Ders., Ebend. 12

$+ 4H_2O$, (612, 235), — $C_2O_4Cu + C_2O_4Na_2 + 2H_2O$, (613), — $C_2O_4Cu + C_2O_4Li_2 + 2H_2O$ (414), — $C_2O_4Cu + C_2O_4Tl_2 + 2H_2O$ (415).

Silbersalz, $C_2O_4Ag_2$. Weisser, krystallinischer, wasserfreier Niederschlag, fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten seiner ammoniakalischen Lösung in grossen, glänzenden Prismen (284), spec. Gew. 4,96 (417). Verpufft bei heftigem Schlagen (10), sowie bei plötzlichem Erhitzen über 150° (416). Mit Brom entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure und Bromsilber (418). Aehnlich wirkt Jod in der Wärme (419), — $C_2O_4Ag_2 + 4NH_3$ (284). Entsteht beim Ueberleiten von Ammoniak über trockenes oxalsaures Silber. — $3C_2O_4Ag_2 + (C_2O_4)_3Cr_2 + 9H_2O$ (351). Dunkelblaue Nadeln, in etwa 65 Thln. kaltem, in 9 Thln. siedendem Wasser löslich.

$C_2O_4Pd + C_2O_4(NH_4)_2 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (420), — $C_2O_4Pt + C_2O_4Na_2 + 4H_2O$ (342), — $C_2O_4PtCl_2 + 4NH_3$ (421), — $C_2O_4 \cdot OsO_2 + 4NH_3$ (422).

Ester. Die Oxalsäure bildet neutrale und saure Ester, wie den Oxalsäure-Aethylester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, und die Aethyloxalsäure $C_2H_5 \cdot CO_2CO_2H$. Beide Esterarten entstehen schon beim Erhitzen wasserfreier Oxalsäure mit einatomigen Alkoholen (424, 425).

Oxalsäureester von Glykolen existiren nicht.

Aus Methylenjodid und oxalsaurem Silber entstehen Jodsilber, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Trioxymethylen (426). Aethylenjodid giebt mit oxalsaurem Silber Jodsilber, Kohlensäure und Aethylen (427).

Auch Ester der Oxalsäure mit Glycerin oder anderen mehratomigen Alkoholen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Vergl. (428, 429).

Die normalen Ester der niedrigeren Alkohole sind unzersetzt destillirbar. Die nicht unzersetzt flüchtigen Ester der höheren primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Ameisensäureester, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe: $C_2O_4(C_8H_{17})_2 = C_8H_{16} + CHO_2 \cdot C_8H_{17} + CO_2$ (425). Beim Erhitzen mit Chlorzink liefern alle Oxalsäureester unter Bildung von oxalsaurem Zink und Salzsäure Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (437). Schon in der Kälte geben die Ester mit trocknem oder alkoholischem Ammoniak Ester der Oxaminsäure, mit überschüssigem wässrigem Ammoniak Oxamid (430).

Von den sauren Estern können die kohlenstoffärmeren ebenfalls destillirt werden, aber nur unter stark vermindertem Druck (431, 432). Durch Wasser werden die sauren Ester schnell in Oxalsäure und Alkohole zerlegt. Ihre Salze sind beständiger. Sie entstehen beim Zusammenbringen der normalen Ester mit Alkaliäthylaten oder alkoholischen Lösungen der Alkalien:



$$C_2O_4(C_2H_5)_2 + KOH + C_2H_5 \cdot OH = C_2O_4 \cdot C_2H_5 \cdot K + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

pag. 434. 542) DE LA PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. 75, pag. 322. 543) WALLACH, Ann. 184, pag. 1. 544) LIEBIG, Ann. 9, pag. 129. 545) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 117. 546) CARSTANJEN, Ebend. 9, pag. 143. 547) WALLACH u. LIEBMANN, Ber. 1880, pag. 506. 548) MALAGUTI, Ann. 56, pag. 284. 549) BALARD, Ann. 52, pag. 314. 550) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 443. 551) MALY u. HINTEREGGER, Monatsh. Chem. 2, pag. 126. 552) E. FISCHER, Ann. 215, pag. 294. 553) HANTZSCH, Ber. 1884, pag. 2919. 554) WALLACH u. WEST, Ann. 184, pag. 57. 555) HOFMANN, Zeitschr. Chem. 1862, pag. 716. 556) LADENBURG, Ber. 1881, pag. 2130. 557) HEINTZ, Ann. 127, pag. 43. 558) HOFMANN, Journ. pr. Chem. 86, pag. 360. 559) WALLACH, Ann. 214, pag. 193. 560) OSSIKOWSKI u. BARBAGLIA, Ber. 1872, pag. 667. 561) KRETZSCHMAR u. SALOMON, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 299. 62) KRETZSCHMAR, Ber. 1875, pag. 103. 563) SALOMON, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 290. 564) WEDDIGE, Ebend. 9, pag. 133. 565) Ders., Ebend. 10, pag. 193. 566) DUMAS, Ann. chim. phys. 44, pag. 129. 567) Ders., Ebend. 54, pag. 237; Ann. 10, pag. 295. 568) LIEBIG, Ann. 9, pag. 11, 129. 569) Ders., Ann. 113, pag. 246. 570) PLAYFAYR, Philos. Transact. 1849, 2. pag. 477. 571) ATTFIEAD, Ann. 128, pag. 128. 572) RADZISZEWSKI, Ber. 1885, pag. 355.

Durch Einwirkung von Zinkalkylen (433) oder von Zink und Alkyljodiden 434—436) auf die normalen Oxalsäureester werden Ester von Säuren der Milchsäurereihe erhalten, so aus dem Diäthylester und Aethyljodid der »Diäthoxalsäureester« $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

Oxalsäure-Methylester, $C_2O_4(CH_3)_2$. Zuerst 1835 von DUMAS und PÉLIGOT dargestellt (439). Durch Erhitzen von Oxalsäure (439) oder Sauerkleesalz (440) mit Methylalkohol und Schwefelsäure, oder durch Destillation von Methylalkohol mit Oxalsäure allein (440), am zweckmässigsten durch Auflösen entwässerter Oxalsäure in siedendem Methylalkohol, Abkühlen und Waschen des auskrystallisirten Esters mit kaltem Wasser (441) zu gewinnen. Vergl (425). Der Ester entsteht auch aus dem Aethylester bei Einwirkung von Methylalkohol und einer Spur Natriummethylat (454).

Tafeln des monoklinen Systems (113). In Wasser reichlicher löslich, als der Aethylester (445). Spec. Gew. = 1·1579 bei 54°/4° (443, 444). Ausdehnungscoëfficient s. (443, 444). Schmp. 51° (439), Siedep. 164·2° (442), 163·3° (443), Tension des Dampfes (442), Wärmecapacität: (446), Bildungswärme: (447). Der Ester dient zur Darstellung von reinem Methylalkohol (449, 450) und zur Nachweisung und Bestimmung des letzteren neben Aethylalkohol (445).

Beim Einleiten von Chlor in den geschmolzenen Ester entsteht zunächst ein Tetrachloroxalsäuremethylester $C_2O_4(CHCl_2)_2$ als ein Oel, welches durch Wasser unter Bildung von Oxalsäure und Salzsäure zersetzt wird (451). Im Sonnenlicht führt die Chlorirung weiter zu dem in Blättchen krystallisirenden Perchloroxalsäuremethylester $C_2O_4(CCl_3)_2$ (452). Dieser zerfällt bei 300—400° in Kohlenoxyd und Phosgen: $C_2O_4(CCl_3)_2 = CO + 3COCl_2$, liefert mit Alkalien Oxalsäure, Kohlensäure und Salzsäure, mit Alkoholen Ester der Oxalsäure und der Chlorameisensäure.

Methyloxalsäure, $C_2O_4 \cdot CH_3 \cdot H$. Durch langsames Erhitzen wasserfreier Oxalsäure mit Methylalkohol auf 135° und Destilliren im Vacuum erhalten (432). Fest, aber schon in Handwärme schmelzend. Unter 12 Millim. Druck bei 108 bis 109° unzersetzt siedend,

$C_2O_4 \cdot CH_3 \cdot K$, durch Einwirkung von Kaliummethylat auf den Aethylester erhalten. Blättchen (453).

Oxalsäure-Aethylester, $C_2O_4(C_2H_5)_2$. Schon von BERGMAN 1776 beobachtet (461). Von THÉNARD (464) zuerst rein dargestellt. Die zahlreichen Vorschriften zur Darstellung des Esters lassen entweder wasserfreie Oxalsäure, zweckmässig am Rückflusskühler, mit Alkohol allein (467, 459, 460, 463, 468, 469) oder

573) JACOBSEN u. EMMERLING, Ber. 1871, pag. 950. 574) SCHMITT u. GLUTZ, Ber. 1868, pag. 66. 575) RADZISZEWSKI, Ber. 1884, pag. 1289. 576) GEUTHER, Ann. 109, pag. 72. 577) HENRY, Compt. rend. 100, pag. 943. 578) BERTAGNINI, Ann. 104, pag. 175. 579) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 399. 580) REINAR, Arch. Pharm. (2) 62, pag. 305. 581) SCHEITZ MARSH u. GEUTHER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 301. 582) WAGNER u. TOLLENS, Ber. 1872, pag. 1045. 583) WILLIAMSON, GERHARDT's Lehrb. org. Chem. 1, pag. 318; Mém. du congrès scientif. de Venise 1847. 584) FRANKLAND, Journ. pr. Chem. 73, pag. 35. 585) GAL, Bull. soc. chim. 39, pag. 647. 586) DESSAIGNES, Ann. 82, pag. 233. 587) MYLIUS, Ber. 1884, pag. 291. 588) SCHRÖDER, Ber. 1879, pag. 1611. 589) WALLACH u. BÖHRINGER, Ber. 1874, pag. 1782. 590) WALLACH, Ann. 184, pag. 33. 591) SCHIFF, Ber. 1884, pag. 1033. 592) HOFMANN, Zeitschr. Chem. 1861, pag. 346. 593) SCHIFF, Ber. 1884, pag. 403. 594) WALLACH u. STRICKER, Ber. 1880, pag. 511. 595) RADZISZEWSKI u. SZUL, Ber. 1884, pag. 1296. 595) WALLACH u. SCHULZE, Ber. 1880, pag. 514. 597) HOFMANN, Ber. 1872, pag. 247. 598) BERTHELOT u. PÉAN, Ann. 128, pag. 338. 599) SCHIFF, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 186. 600) LOSSEN, Ann. 150, pag. 314. 601) RENOUF, Ber. 1880, pag. 2172. 602) FISCHER u. TROSCHKE,

Oxalsäure resp. Sauerkleesalz (465, 457) mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzen (464, 456), oder den Alkohol zu der auf 180—200° erhitzten Oxalsäure hinzutropfen (455), oder ihn ausschliesslich (462) oder doch zuletzt (466) in Dampfform auf die Oxalsäure einwirken, oder endlich in eine alkoholische Lösung von krystallisirter Oxalsäure Salzsäuregas einleiten (431).

Nach SCHATZKY (463) kocht man gleiche Theile entwässerter Oxalsäure und 97 proc. Alkohols vier Stunden lang am Rückflusskühler, destillirt dann das Gemenge, bis das Thermometer auf 110° gestiegen ist, fügt nochmals die dem Destillate gleiche Menge Alkohol hinzu und kocht wieder vier Stunden lang. Bei der Destillation geht dann zwischen 145 und 157° Ameisensäureester über, worauf in höherer Temperatur der Oxalsäureester schnell abdestillirt und durch Waschen und Rectificiren gereinigt wird. Man erhält so 56 § der theoretischen Ausbeute (neben Ameisensäureester, dessen Menge etwa 13·3 § vom Gewicht der angewandten Oxalsäure beträgt.)

Ueber den Einfluss der Zeit auf die Bildung des Esters s. (470). Der bei der Darstellung als Nebenprodukt auftretende Ameisensäureester bildet sich bei der Destillation aus zunächst entstandener Aethyloxalsäure: $CO_2H \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = CO_2 + CHO_2 \cdot C_2H_5$ (468).

Leitet man Dicyan in mit Salzsäure gesättigten absoluten Alkohol, so bildet sich unter Ausscheidung von Salmiak Oxalsäureester (471).

Der Ester bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwach gewürzhaftem Geruch, mischbar mit Alkohol und Aether, aber nur wenig löslich in Wasser. Spec. Gew. = 1·1016 bei 0°, 1·0815 bei 18·2° (472) = 1·0793 bei 20°/4° (473) = 1·1030 bei 0° (443) = 1·08563 bei 15°, = 1·07609 bei 25° (474), = 1·0824 bei 15°/4° (476), Ausdehnungscoëfiient (472), Brechungscoëfficient = 1·3803 (475), Siedep. = 186° (475, 443) = 186·1° (472), = 85° bei 10·82 Millim., 97° bei 20·52 Millim., 113·1° bei 49·5 Millim., 116·5° bei 63 Millim., 119° bei 78 Millim. 121·2° bei 98 Millim. (477), Wärmecapacität = 0·457 (478), Wärmeleitung (480), Bildungswärme (448), Verbrennungswärme (484).

Durch Wasser wird der Ester in der Hitze leicht (467), in der Kälte langsam gespalten (465).

Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester (459), (s. den Anhang zu diesem Artikel) oder bei der Einwirkung auf die alkoholische Lösung des Esters Glycolsäure (482), neben etwas Weinsäure (483). Mit wenig alkoholischer Kalilauge oder Kaliumäthylat entsteht äthyloxalsaures Kalium (481). In Methylalkohol gelöstes Kaliummethylat erzeugt methyloxalsaures Kalium (486). Beim Erhitzen mit

---

Ann. 199, pag. 294. 603) WOLLNER, Journ. pr. Chem. (2) 29, pag. 129. 604) WALLACH u. PIRATH, Ber. 1879, pag. 1063. 605) PINNER u. KLEIN, Ber. 1878, pag. 1481. 606) PINNER, Ber. 1883, pag. 1655. 607) TOUSSAINT, Inaug.-Dissert., Göttingen 1861. 608) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 117. 609) Ders., Ebend. (2) 7, pag. 79. 610) ANGELBIS, Ber. 1875, pag. 309. 611) WURSTER, Centralbl. f. Physiol. 1, pag. 33. 612) F. C. VOGEL, SCHWEIGG. Journ. 2, pag. 435. 613) Ders., Ebend. 7, pag. 1. 614) DEBUS, Ann. 100, pag. 1. 615) Ders., Ann. 102, pag. 20. 616) Ders., Ann. 110, pag. 316. 617) Ders., Ann. 118, pag. 253. 618) LJUBAWIN, Ber. 1875, pag. 768. 619) Ders., Ber. 1881, pag. 1713, 2685. 620) HANTZSCH, Ann. 222, pag. 66. 621) FORCRAND, Bull. soc. chim. 41, pag. 242, 244. 622) Ders., Compt. rend. 98, pag. 826. 623) DEBUS, Ann. 107, pag. 199. 624) WITTENBERG u. V. MEYER, Ber. 1883, pag. 505. 625) RADZISZEWSKI, Ber. 1882, pag. 2706. 626) PINNER, Ber. 1884. pag. 1997. 627) FISCHER, Ber. 1884, pag. 572. 628) LJUBAWIN, Ber. 1882, pag. 1448. 629) SCHIFF, Ann. 189, pag. 157. 630) BÖTTINGER, Ber. 1877, pag. 1923. 631) Ders., Ber. 1878, pag. 1784. 632) SCHIFF, Ber. 1878, pag. 830. 633) STRECKER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 216. 634) STÄDEL, Ber. 1878, pag. 1752. 635) HINSBERG, Ber. 1884, pag. 318.

grösseren Mengen Methylalkohol und sehr wenig Natrium erhält man Oxalsäuremethylester (485). Essigsäure erzeugt in der Hitze Essigester und Ameisenester, neben Kohlenoxyd und Kohlensäure. Ameisensäure wirkt analog (504). Natrium wirkt in der Wärme unter Entwickelung von Kohlenoxyd auf den Ester ein. Es entsteht Kohlensäureester neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten, dunkel gefärbten Säuren. (LOEWIG's »Nigrinsäure«) (487, 488) Aehnlich wirkt Kalium (489, 490) sowie Natriumäthylat (491, 492.) Durch Einwirkung von Zinkalkylen oder von Zink und Alkyljodiden werden Ester von Oxyfettsäuren erhalten, z. B. mittelst Zink und Methyljodid der Dimethyloxalsäureester, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, (433—435, 493, 494). Mit Natrium und den Estern anderer Säuren, wie z. B. Essigester, giebt der Oxalester Natriumverbindungen der Ester von Ketonsäuren, indem je nach den Bedingungen entweder einmal oder zweimal ein Rest jener Ester, resp. zunächst ihrer hypothetischen Natriumderivate, für Aethoxyl in den Oxalester eintritt. So entsteht aus Oxalester, Essigester und Natrium entweder Oxalessigester $C_2H_5CO_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (496), oder der »Ketipinsäureester« $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ (497), welcher auch durch Einwirkung von Chloressigester und Zink auf den Oxalester erhalten wurde(495). Vergl. auch (498—500). Auch mit Lactonen und Natrium liefert der Oxalester analoge Verbindungen, z. B. mit Phtalid den Hydrophtalyloxalester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CO \cdot CH{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}CO$ (501). Oxalester und Acetophenon wirken bei Gegenwart selbst sehr verdünnten alkoholischen Natriumäthylats schon in der Kälte auf einander ein und bilden bei gleichen Molekülen das Natriumderivat des Acetophenonoxalesters (Benzoylbrenztraubensäureesters) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(ONa) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (502, 503) oder bei überschüssigem Acetophenon das Tetraketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO.CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Oxalyl-Diacetophenon) (503).

Wässriges Ammoniak fällt beim Schütteln mit Oxalester Oxamid (505). Trocknes Ammoniakgas erzeugt Oxaminsäure-Aethylester (506), Acetamid giebt Acetyloxaminsäure (508), Cynamid bei 120° Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$ (?) (507), Phosphorpentachlorid erzeugt Dichlorglycolsäureester, der in der Hitze Aethyloxalsäurechlorid liefert (432, 516).

$C_2O_4(C_2H_5)_2 + SnCl_4$. (509), — $C_2O_4(C_2H_5)_2 + TiCl_4$ und $C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2TiCl_4$ (510).

Perchloroxalester, $C_2O_4(C_2Cl_5)_2$. Entsteht, wenn trockenes Chlor im Sonnenlicht durch den auf 100° erhitzten Oxalester geleitet wird (511). Farblose, anfangs durchsichtige

636) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 1. 637) FORCRAND, Compt. rend. 100, pag. 642. 638) Ders., Ebend. 98, pag. 824, 1537; 100, pag. 748. 639) SCHIFF, Ann. 172, pag. 1. 640) LACH, Ber. 1884, pag. 1571. 641) ELBERS, Ann. 227, pag. 340. 642) PINNER, Ber. 1872, pag. 151. 643) Ders., Ber. 1875, pag. 188, 272. 644) PERKIN u. DUPPA, Journ. pr. Chem. 104, pag. 406. 645) HEINTZ, Ann. 152, pag. 325. 646) CHURCH, Journ. chem. soc. (2) 1, pag. 301. 647) FISCHER u. GEUTHER, Zeitschr. Chem. 1864, pag. 269. 648) DEBUS, Journ. pr. Chem. 97, pag. 440. 649) PERKIN u. DUPPA, Ann. 110, pag. 115. 650) BECKURTS u. OTTO, Ber. 1881, pag. 576. 651) BÖTTINGER, Ber. 1878, pag. 1784. 652) PERKIN, Journ. chem. soc. (1877) 2, pag. 90. 653) PETRIEFF, Ber. 1878, pag. 414. 654) MAUMENÉ, Bull. soc. chim. 30, pag. 99. 655) BRUNNER u. CHUARD, Ber. 1886, pag. 595. 656) GRIMAUX, Bull. soc. chim. 26, pag. 482. 657) FORCRAND, Compt. rend. 101, pag. 1495. 658) PERKIN u. DUPPA, Ber. 1875, pag. 188. 659) DEBUS, Ann. 126, pag. 129. 660) BÖTTINGER, Ber. 1880, pag. 1931. 661) Ders., Ber. 1881, pag. 729. 662) Ders., Ber. 1877, pag. 1084. 663) Ders., Ber. 1878, pag. 1559. 664) Ders., Ann. 198, pag. 203. 665) ENGEL, Compt. rend. 98, pag. 628. 666) BÖTTINGER, Ber. 1879, pag. 244. 667) GEUTHER u. BROCKHOFF, Journ. pr. Chem. (2) 7,

vierseitige Tafeln, die bei 144° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Die Verbindung zerfällt bei der Destillation in Kohlenoxyd, Phosgen und Trichloracethylchlorid: $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 = CO + COCl_2 + 2CCl_3 \cdot COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen zunächst Oxalsäure und Trichloressigsäure, dann aus letzterer Chloroform und Kohlensäure. Mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung unter Erhitzung zum Theil nach der Gleichung: $2C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 3C_2H_5 \cdot OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2CCl_3 \cdot CO_2H + C_8Cl_{10}O_7$ (»Chloroxäthid«), zum Theil nach der Gleichung: $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 2C_2H_5 \cdot OH = C_2O_4(C_2Cl_5)H + CCl_3 \cdot CO_2H + 2C_2H_5Cl$. Ammoniak liefert Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?): $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 4NH_3 = C_2O_2(NH_2)C_2Cl_5 + CCl_3 \cdot CO \cdot NH_2 + 2NH_4Cl$.

Aethyloxalsäure, $C_2O_4(C_2H_5)H$. Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen des Oxalsäureesters mit alkoholischer Kalilauge (481). Die freie Säure wird erhalten, wenn man entwässerte Oxalsäure mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols langsam auf 135° erhitzt und die nach dem Erkalten abgegossene Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck aus dem Paraffinbad bei höchstens 140° destillirt und rectificirt (431). Wasserhelle Flüssigkeit von stark saurer Reaction. Spec. Gew. = 1·2175 bei 20°/4°. Siedep. = 117° bei 15 Millim. Druck. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sich die Säure unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure wesentlich zu Ameisenester und Oxalester. Durch Wasser wird sie in Oxalsäure und Alkohol zerlegt.

$C_2O_4(C_2H_5)K$. Krystallschuppen, leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol (481). — Beim Erhitzen entstehen Oxalester und Alkohol (513).

Aethyloxalsäurechlorid (Chloroxalsäureester), $C_2H_5O.C_2O_2 \cdot Cl$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äthyloxalsaures Kalium (514), sowie beim Erwärmen von Oxalester mit Phosphorpentachlorid (515, 516). Bei der letzteren Reaction bildet sich zunächst Dichlorglycolsäurediäthylester, $C_2H_5O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, welcher sich bei 165—170° glatt in Aethylchlorid und Aethyloxalsäurechlorid spaltet (516). Leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·2160 bei 16°. Siedep. 140° (514), 131° (515), 134—135° (516).

Aethyloxalsäurebromid. $C_2H_5O \cdot C_2O_2 \cdot Br$ (515). Siedep. 150°.

Perchloräthyloxalsäure. $C_2O_4(C_2Cl_5)H$ (511). Entsteht bei der Zersetzung des Perchloroxalesters mit Alkohol. Ihr Ammoniaksalz erhält man im reinen Zustande durch Lösen von Pentachloroxamäthan in wässrigem Ammoniak und Verdunsten im Vacuum. Zerfliessliche Nadeln. — $C_2O_4(C_2Cl_5)NH_4$. Zerfliessliche, krystallinische Masse.

Das Anhydrid dieser Säure (Chloroxäthid) $C_2Cl_5O \cdot C_2O_2 \cdot O \cdot C_2O_2 \cdot OC_2Cl_5$ (511), entsteht aus Perchloroxalester und Alkohol. Blassgelbes Oel. Spec. Gew. = 1·3485 bei 16·5°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Alkalien perchloräthyloxalsaure Salze, mit Ammoniak Chloroxäthamid (Oxaminsäure-Perchloräthylester).

---

pag. 101. 668) SCHREIBER, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 167. 669) PINNER u. KLEIN, Ber. 1878, pag. 1475. 670) HINSBERG, Ber. 1885, pag. 1228. 671) BAMBERGER u. ALTHAUSSE, Ber. 1888, pag. 1901. 672) MAUMENÉ u. LIMB. Bull. soc. chim. 48, pag. 777. 673) PECHMANN u. WEHSARG, Ber. 1888, pag. 2989. 674) LÖWIG, Journ. pr. Chem. 79, pag. 455. 675) Ders., Ebend. 83, pag. 129. 676) Ders., Ebend. 84, pag. 1. 677) KLEIN, Ebend. (2) 20, pag. 146. 678) BRUNNER, Ber. 1870, pag. 974. 679) Ders., Ber. 1879, pag. 542. 680) SCHUHMACHER, Zeitschr. Krystallogr. 9, pag. 285. 681) GERDEMANN, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 49. 682) HINSBERG, Ann. 237, pag. 327. 683) Ders., Ber. 1883, pag. 1531. 684) Ders., Ber. 1884, pag. 318. 685) Ders., Ber. 1885, pag. 2870. 686) Ders., Ber. 1886, pag. 483. 687) Ders., Ber. 1886, pag. 1253. 688) Ders., Ber. 1887, pag. 21. 689) KEHRMANN, Ber. 1887, pag. 1594. 690) Ders., Ber. 1886, pag. 3101. 691) MERZ u. RIS, Ber. 1887, pag. 1191. 692) KÖRNER, Ber. 1884 (Ref.), pag. 572. 693) PLÖCHL, Ber. 1886, pag. 6. 694) Ders., Ber. 1886, pag. 895. 695) LEUCKART u. HERMANN, Ber. 1887, pag. 24. 696) BLADIN, Ber. 1885, pag. 666. 697) HINSBERG, Ann. 248, pag. 71. 698) RICHTER, Ber. 1883, pag. 677. 699) HINSBERG, Ber. 1882, pag. 2690. 700) R. WAGNER, Chemiker-Zeitg. 12, pag. 1726.

Oxalsäure-Methyläthylester, $C_2O_4(CH_3)(C_2H_5)$(455). Durch Destillation von methylschwefelsaurem und äthyloxalsaurem Kalium erhalten, spec. Gewicht = 1·27 bei 12°. Siedep. 160—170°.

Oxalsäure-Propylester, $C_2O_4(C_3H_7)_2$ (517). Spec. Gew. 1·018 bei 22°. Siedep. 209—211°. Beim Erhitzen von Oxalsäure mit einem Gemisch von normalem Propyl- und Isopropylalkohol wird zunächst fast nur der erstere ätherificirt, was sich zur Trennung benutzen lässt (518).

Propyloxalsäure, $C_2O_4(C_3H_7)H$ (432). Siedet unter 13 Millim. Druck unzersetzt bei 118—119°.

Oxalsäure-Isopropylester, $C_2O_4(C_3H_7)_2$ (519). Siedep. 190°.

Isopropyloxalsäure, $C_2O_4(C_3H_7)H$ (432). Siedet unter 13 Millim. Druck unzersetzt bei 111°.

Oxalsäure-Isobutylester, $C_2O_4(C_4H_9)_2$ (520). Spec. Gew. 1·002 bei 14°. Siedep. 224—226°.

Oxalsäure-Isoamylester, $C_2O_4(C_5H_{11})_2$. Entsteht neben Isoamyloxalsäure beim Erhitzen des Alkohols mit Oxalsäure (521). Wurde auch durch Einwirkung von Amylalkohol auf Tetrachloroxalsäure-Methylester (522), sowie durch Erhitzen von Oxalsäureäthylester mit Amylalkohol (523) erhalten. Spec. Gew. = 0·968 bei 11° (475). Siedep. 262° (521), 265° (475). Brechungsexponent: 1·4128 (475). Wärmeleitung s. (480)

Isoamyloxalsäure, $C_2O_4(C_5H_{11})H$. Oelige Flüssigkeit (521).

$(C_2O_4\cdot C_5H_{11})_2Ca + 2H_2O$. Rechtwinklige Blätter. — $C_2O_4\cdot C_5H_{11}\cdot Ag$. Schwer lösliche Blättchen.

Isoamyloxalsäurechlorid. $C_5H_{11}O\cdot C_2O_2\cdot Cl$ (Chloroxalsäureamylester) (526). Ein beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck sich zum Theil zersetzendes, an feuchter Luft rauchendes Oel, welches wie die entsprechende Aethylverbindung zur Synthese von aromatischen Ketonsäuren Anwendung findet, indem man das Chlorid mit Benzolen und Aluminiumchlorid erwärmt.

Oxalsäure-Allylester, $C_2O_4(C_3H_5)_2$. Aus oxalsaurem Silber und Allyljodid (524). Spec. Gew. = 1·055. Siedep. 206—207° bei 754 Millim. Druck (524), 215·5° (525).

Oxalsäure-Benzylester, s. Bd. II., pag. 237.

Ein Anhydrid (C_2O_3) vermag die Oxalsäure ebensowenig zu bilden, wie die übrigen Dicarbonsäuren, in welchen die beiden Carboxyle nicht durch eine Kette von mindestens zwei Kohlenstoffatomen getrennt sind. Jede Wasserentziehung bewirkt zugleich den Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlensäure.

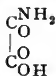
Ebensowenig auch ist das Chlorid $C_2O_2Cl_2$ der Oxalsäure bekannt. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Oxalsäure Phosphoroxychlorid, Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure (191, 192), und aus Acetylchlorid und oxalsaurem Kalium entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Essigsäureanhydrid (527).

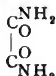
Dagegen sind die Chloride der Alkyloxalsäuren bekannt, wie das Aethyloxalsäurechlorid (»Chloroxalsäureester«) $COCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (s. oben).

Amide, Imid und Nitrile der Oxalsäure.

Die Ersetzung einer oder beider Hydroxylgruppen der Oxalsäure durch Amidogruppen führt zu einer Aminsäure oder zu dem eigentlichen Amid:

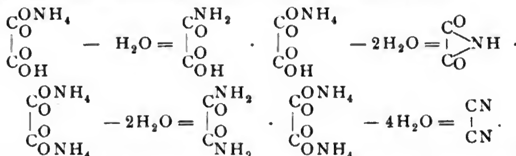

Oxalsäure


Oxaminsäure

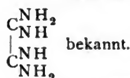

Oxamid.

Diesen Amiden schliessen sich an; das Oximid, $\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ und die beiden Nitrile, $\begin{matrix}CN\\ |\\ CO\\ OH\end{matrix}$ (die nur in Form von Estern beständige »Cyanameisensäure« und $\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix}$ (Oxalonitril = Dicyan. S. Bd. III, pag. 85.)

Alle diese Verbindungen lassen sich von den sauren oder neutralen Ammoniaksalzen durch Entziehung von Wasser ableiten und können mit Ausnahme der Cyanameisensäure auch auf diesem Wege dargestellt werden:



Endlich ist das salzsaure Salz der als »Oxamidin« bezeichneten Base



bekannt.

Oxaminsäure, $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$. Zuerst von BALARD 1842 durch Erhitzen von saurem oxalsaurem Ammoniak gewonnen (528). Ausser auf diesem Wege (vergl. 529) erhält man die Aminsäure leicht aus ihrem Ammoniaksalz, welches beim Kochen von Oxamid mit wässrigem Ammoniak entsteht (530). Ihr Ammoniaksalz bildet sich auch — aus zunächst entstehendem Oxaminsäure-Aethylester (506) (?) beim Einleiten von überschüssigem Ammoniak in eine kalte alkoholische Lösung von Oxalester (531), sowie neben Oxamid beim Einleiten von Dicyan in wässriges Ammoniak (573). Oxaminsäure entsteht ferner neben Oxalsäure und Kohlensäure bei der Oxydation von Glycocoll durch Kaliumpermanganat (532, 533) und unter stürmischer Blausäureentwicklung beim Erhitzen von Dinitrosoaceton mit der zur Auflösung eben hinreichender Menge Eisessig (673).

Darstellung. 1. Man erhitzt saures oxalsaures Ammoniak unter gutem Durchrühren auf 140°, bis die Masse zähe wird, zieht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, führt in das schwer lösliche oxaminsaure Barium und dieses mit Ammoniumsulfat in das Ammoniaksalz über, dessen eingedampfte Lösung in der Kälte mit Salzsäure gefällt wird. Ausbeute: bis 16 § der Oxalsäure (534).

2. Man erhitzt oxalsaures Kalium-Ammoniak auf 230°, bis die zuerst erweichende Masse wieder fest geworden ist, fällt mit Chlorbarium und verfährt weiter wie oben (537).

3. Man kocht Oxamid so lange mit überschüssigem wässrigem Ammoniak, bis beim Erkalten nicht mehr Oxamid, sondern nur oxaminsaures Ammoniak in Drusen feiner Prismen ausgeschieden wird. Die gesättigte wässrige Lösung dieses Salzes wird mit concentrirter Salzsäure übersättigt, worauf sich binnen 12 Stunden die freie Säure ausscheidet (530).

Weisses, mikrokrystallinisches Pulver von stark saurem, später zusammenziehendem Geschmack. Löslich in 58 Thln. Wasser von 18°, in 71 Thln. von 14° (530), fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol und namentlich in Aether. Die Säure schmilzt unter Zersetzung in Wasser, Oxamid und Ameisensäure bei 173° (530), bei 210° (673). Elektrisches Leitungsvermögen (535). Beim

Kochen mit Wasser entsteht saures oxalsaures Ammoniak. Leichter noch tritt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien Spaltung in Oxalsäure und Ammoniak ein (530). Wasserfreie Salpetersäure erzeugt Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickoxydul, während die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniumnitrat zurückbleibt (536).

Salze, $C_2H_2NO_3 \cdot NH_4$. Schwer lösliche, monokline (538) Krystalle. Das Salz kann in niederer Temperatur in Körnern mit $1\frac{1}{2}$ oder $2H_2O$ krystallisiren (239). — $C_2H_2NO_3K + H_2O$. Leicht lösliche, lange, seideglänzende Nadeln (239). — $C_2H_2NO_3Na$. Krystallisirt aus heisser Lösung wasserfrei, in niederer Temperatur in wasserhaltigen, mikroskopischen, vierseitigen Prismen (239). — $(C_2H_2NO_3)_2Mg + 3H_2O$. Feine Nadeln, in 54·7 Thln. Wasser von 14° in 4·98 Thln. siedendem Wasser löslich (239). — $(C_2H_2NO_3)_2Ca + 4H_2O$. Mikroskopische, quadratische Prismen. Das wasserfreie Salz löst sich in 638 Thln. Wasser von 13°, in 24·6 Thln siedendem Wasser (239). — $(C_2H_2NO_3)_2Ba + 3H_2O$. Vierseitige Prismen. Das wasserfreie Salz löst sich in 537 Thln. Wasser von 13°, in 25·6 Thln. von 100° (239). — $(C_2H_2NO_3)_2Pb + H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser (529). — $C_2H_2NO_3 \cdot PbOH$. Unlöslicher Niederschlag (529). — $(C_2H_2NO_3)_2Fe + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Krystalle (529). — $(C_2H_2NO_3)_2Ni + H_2O$ (529). — $(C_2H_2NO_3)_2Cu + H_2O$. Schwer lösliches, blaues, körniges Pulver (529). — $(C_2H_2NO_3)_2Hg_2$. Unlöslicher Niederschlag (530). — $C_2H_2NO_3Ag$. Schwer lösliche, weisse, seideglänzende Nadeln (528).

Oxaminsäure-Ester (Oxamethane) entstehen bei der Einwirkung von trocknem oder alkoholischem Ammoniak auf die Ester der Oxalsäure.

Oxaminsäure-Methylester (Oxamethylan), $C_2H_2NO_3 \cdot CH_3$. Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Oxalsäuremethylester und Krystallisiren aus Alkohol in würfelartigen Krystallen erhalten (539).

Oxaminsäure-Aethylester (Oxamäthan), $C_2H_2NO_3 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalester durch trocknes (506) oder alkoholisches (544, 540) Ammoniak. Entsteht durch letzteres auch aus dem Methylester der Oxalsäure (541).

Zu einer Lösung von Oxalester in dem 2—3 fachen Volumen Alkohol setzt man bei 0° ganz allmählich alkoholisches Ammoniak (gleiche Moleküle) und reinigt die sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol (540).

Grosse, flache Prismen des rhombischen Systems (542). Schmp. 114—115° (543). Siedep. ungefähr 200°. Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Hitze in Alkohol und saures oxalsaures Ammoniak. Mit wässrigem Ammoniak entsteht Oxamid. Vorsichtig mit Phosphorpentachlorid behandelt, liefert das Oxamäthan das Oxamäthanchlorid $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (543). Beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd wird Cyanameisensäureester gebildet (545). Beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff entsteht Oxaluramid (546).

Oxamäthanchlorid (Amidodichloressigsäure), $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (543). Wird Oxamäthan mit gleichen Molekülen Phosphorpentachlorid sehr vorsichtig erwärmt und die entstandene klare Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen wasserfreien Petroläthers gemischt, so scheidet sich diese Verbindung in sehr leicht zersetzlichen Krystallen aus. Sie geht äusserst leicht durch Abgabe von Salzsäure in die Verbindung $NH{:}CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ über. Wasser reagirt heftig, indem Salzsäure und Oxamäthan entstehen. Beim Erhitzen entsteht durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure in guter Ausbeute Cyanameisensäureester (543). Alkohole erzeugen Oxaminsäureester (547).

Aus dem zur Ausscheidung des Oxamäthanchlorids benutzten Petroläther scheidet sich beim Stehen an feuchter Luft die Verbindung $POCl_2 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ in derben Prismen ab, welche sich aus Chloroform umkrystallisiren lassen und beim Erhitzen in Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Cyanameisensäureester zerfallen (543).

Oxaminsäureperchloräthylester. (Chloroxamäthan) $C_2H_2NO_3 \cdot C_2Cl_5$ (511, 548). Entsteht beim Behandeln von Perchloroxalester mit trocknem Ammoniak. Die Reactionsmasse wird entweder in heissem Wasser gelöst, woraus beim Erkalten das Chloroxamäthan krystallisirt (511), oder letzteres mit Aether ausgezogen (548). Farblose Nadeln oder Blätter. Schmelzpunkt 134°. Siedep. oberhalb 200°. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser. In wässrigem Ammoniak löst es sich allmählich zu perchloräthyloxalsaurem Ammoniak: $C_2Cl_5 \cdot CO_2 \cdot CO_2 \cdot NH_4$.

Oxaminsäure-Propylester, $C_2H_2NO_3 \cdot C_3H_7$ (517).

Oxaminsäure-Isobutylester, $C_2H_2NO_3 \cdot C_4H_9$ (520), Schmelzp. 89—90° 547).

Oxaminsäure-Isoamylester, $C_2H_2NO_3 \cdot C_5H_{11}$ (549). Schmelzp. 92 bis 93° (547).

Oxaminsäure-Allylester, $C_2H_2NO_3 \cdot C_3H_5$ (524).

Oxaminsäure-Benzylester. S. Bd. II, pag. 237.

Methyloxaminsäure, $CH_3 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OH$. Entsteht beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (550). Bildet sich bei der Oxydation von Caffeïn oder Theobromin mit Chromsäuremischung (551) oder von Caffolin mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung (552) und bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyril mittelst Kaliumpermanganat (553). Wird zweckmässig dargestellt durch Kochen ihres Aethylesters mit Kalkmilch und Fällen des Calciumsalzes mit Salzsäure (554).

Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Schmelzp. 140° (554), 147—146° (553). Sehr leicht sublimirend, auch mit Wasserdämpfen flüchtig.

$(C_3H_4NO_3)_2Ca$. Krystallisirt aus heissen Lösungen wasserfrei in asbestartigen Nadeln (550), aus kalten in Prismen oder Tafeln mit $3H_2O$ (554) — $(C_3H_4NO_3)_2Ba + 2H_2O$. Durchsichtige, monokline Krystalle (551).

Methyloxaminsäure-Aethylester, $C_3H_4NO_3 \cdot C_2H_5$ (554). Aus Oxalsäureäthylester durch alkoholische Methylaminlösung. Bei 242—243° siedende Flüssigkeit, mischbar mit Wasser Alkohol und Aether.

Dimethyloxaminsäure, $(CH_3)_2 \cdot N \cdot C_2O_2 \cdot OH$ (469).

$(C_4H_6NO_3)_2Ca$ (bei 150° getrocknet), Leicht lösliche Krystallkrusten.

Dimethyloxaminsäure-Aethylester, $C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$ (555). Siedep. 242—245° 556).

Aethyloxaminsäure, $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OH$. Bildet sich beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin auf 180° (550). Aus ihrem Aethylester, der aus Oxalsäureester und Ammoniak erhalten wird (557), gewinnt man die Säure durch Verseifung mit Kalkmilch, Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether (554). Sie krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen Tafeln, schmilzt bei 120° und sublimirt schon unter 100° in langen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Aethylamin, während wässriges Ammoniak selbst in Siedhitze nicht zersetzend einwirkt.

$(C_4H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$. Sechsseitige Prismen. Fast unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 17·5° 3·17 Thle (557). Bei langsamem Verdunsten bildet das Salz grosse Krystalle mit $4H_2O$ (469). —

$(C_4H_6NO_3)_2Ba + H_2O$ (554).

Aethyloxaminsäure-Aethylester (Aethyloxamäthan), $C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalester und alkoholischem Aethylamin (557, 554). Bei 244—246° siedende Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Alkohol, Chloroform.

Aethyloxamäthanchlorid, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (554). Entsteht, wenn die

vorige Verbindung allmählich zu mit Petroläther übergossenem Phosphorpentachlorid gefügt wird. Krystallisirt bei starker Abkühlung in grossen Prismen, die nahe über 50° schmelzen. Giebt mit Wasser wieder Aethyloxamäthan, mit Ammoniak Aethyloxamid.

Diäthyloxaminsäure, $(C_2H_5)_2N\cdot C_2O_2\cdot OH$. Der Ester wird aus Oxalester und Diäthylamin erhalten (558).

Um die Säure zu gewinnen, trägt man eine absolut alkoholische Auflösung von 23 Thln. Natrium in 173 Thle. des mit wenig Alkohol versetzten Esters ein, erhitzt, dampft zur Trockne, löst in wenig Wasser und fällt warm mit 110—120 Thln. 33 procentiger Salzsäure. Die ausgeschiedene Säure wird aus wenig Wasser umkrystallisirt, der Rest durch Ausschütteln mit Aether gewonnen (559).

Schiefe, rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 99—101° (559). Beim Erhitzen spaltet sich die Säure in Kohlensäure und Diäthylformamid, und ebenso wird das durch Phosphorpentachlorid in möglichst niederer Temperatur entstehende

Diäthyloxaminsäurechlorid, $(C_2H_5)_2N\cdot C_2O_2Cl$ beim Erwärmen in Kohlensäure und Chlordiäthylformamid zerlegt.

$(C_6H_{10}NO_3)_2Ca + 2H_2O$ (557, 469). Warzige Krystalldrusen. Nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol sehr leicht löslich.

Diäthyloxaminsäure-Aethylester (Diäthyloxamäthan), $C_6H_{10}NO_3\cdot C_2H_5$. Bei 253—254° siedende Flüssigkeit (558). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 200° Diäthylformamid (559).

Isopropyloxaminsäure, $C_3H_7\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot OH$ (469).

$(C_5H_8NO_3)_2Ca$ (bei 140° getrocknet). Kleine, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Nadeln.

Aethylenoxaminsäure.

Der Aethylester, $(C_2H_4)N_2H_2(C_2O_2\cdot OC_2H_5)_2$ (597) entsteht neben Aethylenoxamid aus Aethylendiamin und Oxalester. Weisse Schuppen, löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyloxaminsäure. S. Bd. I, pag. 655.

Acetyloxaminsäure-Aethylester, $C_2H_3O\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot OC_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Acetamid (560), sowie beim Erhitzen von Oxaminsäureester mit Acetylchlorid auf 120—130° (561). Zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in Oxalsäure, Essigsäure, Ammoniak und Alkohol (562).

Oxaloxaminsäure-Aethylester, $NH(C_2O_2\cdot OC_2H_5)_2$ (563). Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Oxaminsäureester auf 130° erhalten. Krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln, die bei 67° schmelzen. Sehr leicht zersetzlich. Alkoholisches Ammoniak scheidet Oxamid aus. Kaliumäthylat bildet äthyloxalsaures Kalium.

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure), $NH_2\cdot CS\cdot CO\cdot OH$ (564). Die Ester dieser im freien Zustande nicht existenzfähigen Säure bilden sich beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in Cyanameisensäureester: $CN\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2S = NH_2\cdot CS\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Das Kaliumsalz $C_2H_2NSO_2K$ kann durch concentrirte Kalilauge aus den Estern gewonnen werden. Lange Nadeln, deren Lösung sich beim Verdunsten zersetzt. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Die meisten Metallsalze sind unlösliche Niederschläge.

Thioxaminsäure-Methylester, $C_2H_2NSO_2\cdot CH_3$ (565). Hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt 86°.

Thioxaminsäure-Aethylester, $C_2H_2NSO_2\cdot C_2H_5$ (564). Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 63°. Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Bleihydroxyd in Schwefelwasserstoff und Cyanameisenester zerlegt. Methyljodid erzeugt mit der ätherischen Lösung eine krystallinische Ver-

bindung $C_4H_7NSO_2 \cdot CH_3J$ (?). Durch alkoholisches Ammoniak oder Aminbasen werden Thioxamid oder substituirte Thioxamide gebildet.

Thioxaminsäure-Isobutylester, $C_2H_2NSO_2 \cdot C_4H_9$ (565). Gelbe Prismen. Schmelzpunkt 58°.

Oxamid, $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Zuerst 1817 von BAUHOF (467) durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Oxalsäureäthylester dargestellt und für eine Verbindung von Oxalsäure, Alkohol und Ammoniak gehalten. DUMAS (566) gewann es 1830 durch Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak. LIEBIG erkannte 1834, dass der aus Oxalester durch Ammoniak entstehende Körper mit dem aus oxalsaurem Ammoniak gewonnenen Oxamid identisch sei (568, vergl. 567). Oxamid bildet sich auch durch Wasseraufnahme aus dem Dicyan, wenn eine wässrige Lösung des letzteren mit Aldehyd versetzt und längere Zeit stehen gelassen (569), oder wenn Dicyan in verdünntes wässriges Ammoniak (573), oder concentrirte Salzsäure (574) eingeleitet wird. $(CN)_2 + 2H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. Es entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz (570), beim Erwärmen von Cyankalium mit Braunstein und wenig Schwefelsäure (571), bildet sich auch bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Blausäure (571) Dicyan (572), Glyoxalin oder Glyoxaläthylin (575).

Darstellung. Oxalsäureäthylester, welcher nicht rein zu sein braucht, wird mit überschüssigem wässrigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich unter Wärmeentwicklung das Oxamid abscheidet.

Lockres, weisses, krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser und namentlich in Alkohol und Aether. Von Wasser braucht es bei 7·3° 2700 Thle. zur Lösung (577), von heissem Wasser weniger (576). Leichter als in Wasser löst es sich in wässrigem Ammoniak, sowie in Lösungen von Chlorcalcium oder oxalsaurem Kalium. Aus etwas Chlorcalcium enthaltendem heissem Wasser, sowie durch mehrtägiges Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210 bis 220° lässt es sich in deutlicheren Krystallen, — derben, rechtwinkligen Prismen, erhalten (576), die dem monoklinen System angehören (238). Spec. Gew. 1·667 (263), Bildungswärme: (579, 218). Unschmelzbar. Beim Erhitzen für sich auf 180° bleibt es unverändert; mit wasserhaltigem Glycerin auf diese Temperatur gebracht, spaltet es sich in Kohlenoxyd und kohlensaures Ammoniak (578). Kleine Mengen lassen sich vorsichtig sublimiren. In höherer Temperatur zerfällt es zum Theil in Dicyan und Wasser (566, vergl. 578). Beim Durchleiten des Oxamiddampfes durch schwach glühende Röhren entsteht unter andern Produkten Harnstoff (568). Siedendes Wasser und kalte Alkalilaugen wirken nicht ein. Beim Erhitzen mit Wasser auf 224°, ebenso beim Kochen mit verdünnten Säuren oder wässrigen Alkalien (566) wird das Oxamid in Oxalsäure und Ammoniak gespalten. Ebenso erzeugt concentrirte Schwefelsäure in der Hitze schwefelsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, während sie das Oxamid in der Kälte ohne Zersetzung löst (580). Beim Erhitzen mit Alkohol auf 210—220° tritt theilweise Spaltung in Oxalester und Ammoniak ein (576). Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak entsteht oxaminsaures Ammoniak (530). Gegen wasserfreie Salpetersäure verhält sich das Oxamid wie die Oxaminsäure (536). Zink und Essigsäure erzeugen Glycolsäure (581). Beim Erhitzen mit trocknem Quecksilberoxyd entstehen Harnstoff und Kohlensäure (583).

Zinkoxamid, $C_2O_2N_2H_2Zn$. Eine Verbindung dieses Körpers mit Zinkäthyl entsteht beim Erhitzen von Zinkäthyl mit Oxamid auf 100° (584). Vergl. (585). — $C_2O_2N_2H_4HgO$. ($= C_2O_2N_2H_2Hg + H_2O$?) (586). Entsteht als weisses, unlösliches Pulver beim Kochen von Oxamid mit Wasser und Quecksilberoxyd. — $4C_2O_2N_2H_4 + 5CuO$ (607, 581). Wird durch Kochen von Oxamid mit Wasser und Kupferhydroxyd, oder durch Zusatz von essigsaurem Kupfer

zu einer heissen Oxamidlösung erhalten. Grünes, in Wasser und Ammoniak unlösliches, hygroskopisches Pulver, welches durch Salzsäure in Kupferchlorid und Oxamid zerlegt wird.

Methyloxamid, $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (554). Aus Methyloxamäthan und Ammoniak. Mikroskopische Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp. 227—229°.

Dimethyloxamid, $CH_3 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von Methylamin auf Oxalester (550, 589), oder auf Methyloxamäthan (554) dargestellt. Es bildet sich auch beim Digeriren einer Cholestrophanlösung mit kohlensaurem Barium (551), beim Behandeln von Caffolin (552) und von Sarkosinanhydrid (587) mit Kaliumpermanganat. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmelzp. 209—210° (554), 217° (587). Spec. Gew. 1·281—1·307 (588). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$ (S. Bd. 4, pag. 517).

$C_2O_2(NH \cdot CH_3)_2 + 2NO_3H$ (536). Eine Lösung von 4 Thln. Dimethyloxamid in 5 Thln. abgekühlter, höchst concentrirter Salpetersäure erstarrt im Exsiccator allmählich zu einer aus diesem Additionsprodukt bestehenden, trocknen, leicht löslichen Masse. Die Verbindung ist äusserst unbeständig und entlässt schon bei längerem Stehen neben Aetzkali alle Salpetersäure.

s-Dinitrodimethyloxamid, $C_2O_2(N \cdot CH_3 \cdot NO_2)_2$ (536). Entsteht, wenn das Dimethyloxamid bei gewöhnlicher Temperatur in 4—5 Thln. wasserfreier Salpetersäure gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen sofort in die 5—6 fache Menge Wasser gegossen wird. Weisser Niederschlag, aus Alkohol in Nadeln krystallisirbar. Schmelzp. 124°. Heisse Salzsäure wirkt nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure, sowie heisse Kalilauge spalten Salpetersäure ab.

Aethyloxamid, $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (554). Aus Aethyloxamäthan durch wässriges Ammoniak und aus Oxamäthan durch Aethylamin gewonnen. Aus biegsamen Nadeln bestehende, gallertartige Masse. Leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und heissem Wasser. Schmelzp. 202—203°. Schon in niedriger Temperatur sublimirbar.

Methyläthyloxamid, $CH_3 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ (554). Aus Methyloxamäthan und Aethylamin, oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin. Schmelzpunkt 155—157°.

Diäthyloxamid, (symmetrisches) $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Wird erhalten durch Zusatz von Oxalester zu einer abgekühlten, wässrigen Aethylaminlösung (590). Gut ausgebildete, sublimirbare Nadeln. Spec. Gew. 1·1685 (588). Schmelzp. 175° (559), 179° (591). Giebt mit Phosphorpentachlorid Chloroxaläthylin (590). (S. Bd. 4, pag. 520).

Diäthyloxamid (unsymmetrisches), $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Diäthyloxaminsäureester gewonnen (592, 559). Grosse, wohlausgebildete Prismen. Schmelzp. 126—127°, schon bei 100° sublimirbar, bei 266—268° unter geringer Zersetzung siedend. Giebt mit Phosphorpentachlorid wenig Chloroxaläthylin, mit Phosphorpentoxyd Diäthylcarbamincyanid $CN \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (559).

Triäthyloxamid, $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (559). Aus Diäthyloxaminsäureester und starker, wässriger Aethylaminlösung in der Kälte. Bei 257—259° siedende Flüssigkeit. Mischbar mit Wasser, durch Aetzkali oder kohlensaures Kalium wieder als Oel abscheidbar. Liefert mit Phosphorpentachlorid neben andern Produkten wenig Chloroxaläthylin.

Aethylimidodiäthyldioxamid, $C_2H_5 \cdot N(C_2O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$ (593). Entsteht unter Kohlensäureentwickelung beim Kochen von Alanin mit Oxalester. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 135—138° schmelzen.

Dipropyloxamid, $C_3H_7\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot NH\cdot C_3H_7$ (559). Aus Oxalester und wässrigem Propylamin. Fettglänzende Blätter, selbst in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Chloroform, weniger in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 162°.

Tetrabrom-Dipropyloxamid, $C_2O_2(NH\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)_2$ (594). Aus Diallyloxamid und Brom. Aus heissem Eisessig krystallisirbar. Unlöslich in Chloroform und den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen.

Diisopropyloxamid (?). Kleine, feine Nadeln. Schmelzp. 110° (469).

Diisobutyloxamid, $C_4H_9\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot NH\cdot C_4H_9$ (469). Feine Nadeln, nahe unter 100° schmelzend.

Isoamyloxamid, $NH_2C_2O_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ (595). Aus Oxalamylin (s. Bd. 4, pag. 523) durch Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Leicht sublimirende Nadeln. Schmp. 180—181°.

Diisoamyloxamid, $C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot NH\cdot C_5H_{11}$ (596), Schmp. 128 bis 129°.

Diallyloxamid, $C_3H_5\cdot NH\cdot C_2O_2\cdot NH\cdot C_3H_5$ (594). Aus Allylamin und Oxalester. Krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen, schmilzt bei 154° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°.

Aethylenoxamid, $C_2O_2\cdot N_2H_2(C_2H_4)$ (597). Entsteht neben Aethylenoxaminsäureester beim Mischen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit Oxalester. Weisse, amorphe Masse, in Wasser und Alkohol fast ganz unlöslich.

Aethylidendioxamid, $(NH_2\cdot C_2O_2\cdot NH)_2CH\cdot CH_3$ (598, vergl. 599). Bildet sich beim Einleiten von Dicyan in wässrigen Aldehyd: $2C_2N_2 + C_2H_4O + 3H_2O = C_6H_{10}N_4O_4$. Pulvriger Niederschlag.

Phenyloxamid u. s. w. S. Bd. 1, pag. 656.

Dihydroxyloxamid (Oxalohydroxamsäure), $C_2O_2(NH\cdot OH)_2$ (600). Wenn Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 3 Molekülen Oxalester zum Sieden erhitzt wird, so scheidet sich beim Erkalten das Hydroxylaminsalz aus. Durch Salzsäure wird daraus die freie Säure gewonnen. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schwache, zweibasische Säure, die aber mit Alkalien nur einbasische Salze bildet. Verpufft bei 105°. Siedendes Wasser wirkt nicht zersetzend, aber heisse Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin.

Salze. $C_2H_4N_2O_4\cdot NH_2OH$. Dünne Blätter. — $C_2H_3N_2O_4K$. Warzen. — $C_2H_3N_2O_4Na$. Kleine Tafeln. — $C_2H_2N_2O_4Ca$. — $C_2H_2N_2O_4Ba + (C_2H_3N_2O_4)_2Ba$ (?). — $C_2H_2N_2O_4Zn$. — $C_2H_2N_2O_4Ag_2$. Unlösliche Niederschläge. — Alle Salze verpuffen in der Hitze.

Oxalyldimethylhydrazin, $C_2O_2[NH\cdot N(CH_3)_2]_2$ (601). Entsteht beim Erhitzen von Oxalester mit Dimethylhydrazin in alkoholischer Lösung und wird durch Aether in Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 220°.

Oxaläthylhydrazin, $C_2O_2(NH\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$ (602). Bildet sich unter starker Erwärmung beim Mischen von Oxalester mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Aethylhydrazin. Krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp. 201°. Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak, so dass es durch dieses aus seinen concentrirten, sauren Lösungen fast vollständig gefällt wird. Es wird leicht oxydirt, in alkalischer Lösung z. B. durch Quecksilber-, Silber-, und Kupfersalze schon in der Kälte unter Gasentwicklung zersetzt.

Oxalyläthylnitrosohydrazin, $C_2O_2[NH\cdot N(NO)C_2H_5]_2$ (602). Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf die schwefelsaure Lösung der vorigen Verbindung gewonnen. Leicht löslich in heissem Wasser. Krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, weissen Prismen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in derben Krystallen. Schmilzt unter Zersetzung bei 144—145°. Besitzt stark saure Eigenschaften, löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, die es selbst in Siedhitze nicht zersetzen und wird durch Säuren wieder gefällt.

Thioxamid, $NH_2\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$ (564). Aus Thioxaminsäureester durch alkoholisches Ammmoniak. Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Methylthioxamid, $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$ (564). Aus Thioxaminsäureester und Methylamin. Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid, $C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CS\cdot NH_2$ (564). Kleine, gelbe Nadeln.

Dithioxamid, $NH_2\cdot CS\cdot CS\cdot NH_2$ = »Rubeanwasserstoff«, (s. Bd. 3, pag. 87, vergl. auch 603, 604).

Dithiodiäthyloxamid, $C_2S_2(NH\cdot C_2H_5)_2$ (604). Durch Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in die Benzollösung des Chlorids $(C_2H_5\cdot NH\cdot CCl_2CCl_2NH\cdot C_2H_5$ erhalten, welches das erste Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid ist. Krystallisirt aus Alkohol in grossen, röthlich gelben Blättern. Schmelzp. 54°.

Oxalimid, $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\!\!>NH$ (534). Bildet sich bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Oxaminsäure.

Darstellung. Man bringt 20 Grm. Oxaminsäure mit 50 Grm. Phosphorpentachlorid und 20 Grm. Phosphoroxychlorid zusammen, erwärmt bis 80—90°, trägt die braune, harzige Masse in Eiswasser ein, erwärmt auf 40°, filtrirt die gelösten, harzigen Stoffe ab und zieht den Rückstand mit Wasser von 60° aus. Beim Erkalten krystallisirt das Oxalimid heraus. Es wird durch Lösen in warmem, sehr verdünntem Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Ausbeute: 3$\frac{0}{0}$ der Oxaminsäure.

Schön ausgebildete, stark glänzende, anscheinend monokline Prismen. Neutral. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser und besonders in warmem Ammoniakwasser. Durch Kochen mit Wasser wird es rasch zersetzt, wobei Oxalsäure und Oxamid entstehen. Aus der Lösung in concentrirtem wässrigem Ammoniak scheidet sich schnell Oxamid ab.

$C_2O_2.NHgCl$ entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn eine kalt gesättigte Lösung von Oxalimid mit Quecksilberchlorid versetzt wird.

Oximidoäthyläther, $NH\cdot C(OC_2H_5)\cdot C(OC_2H_5)\cdot NH$ (605). Die Salzsäureverbindung dieses Aethers ist neben Oxamid und Salmiak in dem Niederschlag enthalten, welcher beim Einleiten von Dicyan in mit Salzsäure nicht völlig gesättigtem absoluten Alkohol entsteht: $C_2N_2 + 2C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2\cdot 2HCl$. Wird jenes Gemenge mit Aether übergossen und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung mit festem Aetzkali geschüttelt, so hinterlässt der Aether beim Verdunsten die salzsäurefreie Verbindung in grossen, farblosen oder schwach gelblichen, an der Luft allmählich braun werdenden Prismen. Dieselbe schmilzt bei ungefähr 25° und siedet ohne wesentliche Zersetzung bei etwa 170°.

Oxamidin, $NH:C(NH_2)\cdot C(NH_2):NH$ (606). Das salzsaure Salz dieser Base entsteht in geringer Menge, wenn die Salzsäureverbindung des Oximidoäthers mit absolut alkoholischem Ammoniak behandelt wird.

Das salzsaure Salz $C_2H_6N_4\cdot HCl + H_2O$ bildet grosse, leicht lösliche Blätter. Es zersetzt sich namentlich in Lösung äusserst leicht unter Braunfärbung.

Oxalendiamidoxim, $C_2N_4H_6O_2$ (s. Bd. 8, pag. 257).

Cyanameisensäure (Cyankohlensäure), $CN\cdot CO_2H$. Von dieser Säure

sind nur die Ester bekannt. Sie entstehen aus den Oxaminsäureestern beim Erhitzen mit Phosphorsäureahydrid (608, 609, 565,): $NH_2 \cdot CO \cdot CO_2R = CN \cdot CO_2R + H_2O$. Es sind Flüssigkeiten von stechendem Geruch, welche mit Wasser in Kohlensäure, Blausäure und Alkohole zerfallen und sich mit trockenem Schwefelwasserstoff direkt zu den Estern der Thioxaminsäure verbinden.

Cyanameisensäure-Methylester, $CN \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Siedepunkt 100 bis 101° (565).

Cyanameisensäure-Aethylester, $CN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Wird durch Destillation gleicher Theile Oxamäthan und Phosphorsäureanhydrid gewonnen (565), oder indem man ein Gemisch von gleichen Molekülen Oxamäthan und Phosphorpentachlorid sehr gelinde erwärmt, nach beendigter Reaction durch Zusatz von Petroläther das entstandene Amidchlorid $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ausfällt und dieses nach dem Trocknen der Destillation unterwirft (543).

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gew- 1·0139 bei 13·5° (181), Siedepunkt 115—116°. Zersetzt sich mit Wasser langsamer, als der Methylester, schnell aber mit concentrirten Alkalien oder beim Erhitzen mit Barytwasser, in Kohlenräure, Blausäure und Alkohol. Kalte, concentrirte Salzsäure erzeugt Oxalsäure, Alkohol und Salmiak. Mit Ammoniak entstehen Cyanammonium und Urethan: $CN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2NH_3 = NH_4 \cdot CN + NH^2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (565). Uebergiesst man Zink mit der alkoholischen Lösung des Esters und fügt sehr allmählich starke Salzsäure hinzu, so bildet sich Glycocoll (610). Trocknes Salzsäuregas polymerisirt den Ester zu Paracyanameisenester (565).

Cyanameisensäure-Isobutylester, $CN \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ (565). Siedep. 146°.

Cyanameisensäure-Allylester, $CN \cdot CO_2 \cdot C_3H_5$ (582). Aus Allylakohol-dicyanid durch Einwirkung kalter, rauchender Salzsäure erhalten: $(C_3H_5(CN)_2 \cdot OH + H_2O + HCl = CN \cdot CO_2 . C_3H_5 + NH_4Cl$. Siedep. 135°.

Paracyanameisensäure, $(CN \cdot CO_2H)_x$ (565). Die Ester dieser auch im freien Zustande beständigen Säure entstehen durch Polymerisirung der Cyanameisenester, wenn diese in der Hitze mit etwas Brom behandelt, oder besser mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Aus der durch Verseifung des Esters mit kalter Kalilauge erhaltenen Flüssigkeit wird durch Salzsäure die Paracyanameisensäure als ein trocknes, weisses, krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und schmilzt unter Bräunung oberhalb 250°. Sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus.

Salze, $(CN \cdot CO_2K)_x$. Wird durch Verdunsten im Vacuum, oder durch Zusatz von Alkohol zu seiner wässrigen Lösung in langen Nadeln erhalten. Seine Lösung fällt Chlorcalcium und die meisten Metallsalze. — $(CN \cdot CO_2Ag)_x$. Citronengelber Niederschlag, löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure, am Licht sich bräunend.

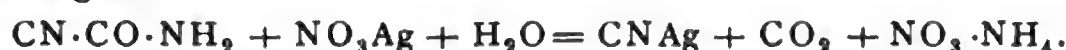
Paracyanameisensäure-Methylester, $(CN \cdot CO_2 \cdot CH_3)_x$ (565), bei 154° schmelzende Nadeln.

Paracyanameisensäure-Aethylester, $(CN \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_x$ (565). Mit trocknem Salzsäuregas gesättigter Cyanameisenester, beginnt beim Erhitzen im Rohr bei 100° schon nach einigen Stunden, in der Kälte nach einigen Tagen, Krystalle (sechsseitige Prismen) dieses Esters abzuscheiden und erstarrt nach längerer Zeit ganz zu einem Krystallkuchen. Der Ester krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich selbst in heissem Alkohol. Schmp. 165°. Durch concentrirte Salzsäure oder kochende Alkalien wird der Ester in Alkohol, Oxalsäure und Ammoniak zerlegt (565). Beim Er-

hitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht zunächst Paracyanameisensäurechlorid $(CN \cdot COCl)_x$ als dickliches, gelbbraunes Oel, welches durch überschüssiges Phosphorpentachlorid weiter in ein polymeres Trichloracetonitril $(CN \cdot CCl_3)_x$ übergeführt wird (537).

Paracyanameisensäure-Isobutylester, $(CN \cdot CO_2 \cdot C_4H_9)_x$ (565). Bei 158° schmelzende Nadeln.

Cyanformamid (Amid der Cyanameisensäure), $CN \cdot CO \cdot NH_2$ (512). Wird 96 procentige Essigsäure mit Dicyan gesättigt, einige Stunden auf 100° erhitzt, monatelang stehen gelassen, und die vom Oxamid abfiltrirte Flüssigkeit über Aetzkalk verdunstet, so krystallisirt das Cyanformamid in Tafeln heraus. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmp. 60°. Zerfällt bei 120° in Cyanursäure und Cyanwasserstoff: $3CN \cdot CO \cdot NH_2 = C_3N_3H_3O_3 + 3CNH$. Concentrirte Salzsäure erzeugt allmählich Oxamid. Aus Silbernitrat wird in der Wärme Cyansilber gefällt:



$$CN \cdot CO \cdot NH_2 + NO_3Ag + H_2O = CNAg + CO_2 + NO_3 \cdot NH_4.$$

Diäthylcyanformamid, $CN \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ (559). Aus unsymmetrischem Diäthyloxamid und Phosphorsäureanhydrid. In Wasser wenig lösliches Oel. Siedep. 219—220°.

Paracyanformamid, $(CN \cdot CO \cdot NH_2)_x$ (565). Aus Paracyanameisenester und alkoholischem Ammoniak. Amorphes, unlösliches und unschmelzbares Pulver, welches sich beim Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und Ammoniak zersetzt.

Methylparacyanformamid, $(CN \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3)_x$ (565). In Alkohol und heissem Wasser lösliche Nadeln, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen.

Flaveanwasserstoff. (Thiocyanformamid), $CN \cdot CS \cdot NH_2$. S. Bd. 3, pag. 87.

Aldehyde der Oxalsäure.

Der eigentliche Aldehyd (Dialdehyd) der Oxalsäure ist das Glyoxal $CHO \cdot CHO$; die zwischen diesem und der Oxalsäure intermediäre Aldehydsäure ist die Glyoxylsäure $CHO \cdot CO_2H$. Diese beiden Verbindungen sind bisher die einzig bekannten Beispiele eines Dialdehyds und einer Aldehydsäure in der Klasse der Fettkörper.

Glyoxal (Oxalaldehyd), $CHO \cdot CHO$ (vergl. auch Bd 1, pag. 200). Zuerst 1856 von Debus unter den Produkten der Oxydation von Alkohol durch Salpetersäure aufgefunden (614, 615) und als Aldehyd der Oxalsäure, resp. der Glyoxylsäure erkannt, vergl auch (617). Es entsteht durch Oxydation mittelst Salpetersäure anscheinend auch aus dem Glycol (616), und bildet sich besonders reichlich aus wässrigem Aldehyd (618, 619), oder besser Paraldehyd (619). Die Oxydation des Aldehyds geht nur dann vor sich, wenn etwas Stickstoffdioxyd resp. salpetrige Säure zugegen ist (619). Sie verläuft vielleicht in den folgenden beiden Phasen: $CH_3 \cdot CHO + NO_2H = HO \cdot N{:}CH \cdot CHO + H_2O = CHO \cdot CHO + NH_2 \cdot OH$ (620).

Darstellung. 1. In enge, $\frac{1}{4}$ Liter fassende Cylinder werden 160 Cbcm. einer 50 procentigen wässrigen Aldehydlösung, dann vorsichtig, durch eine bis auf den Boden reichende Trichterröhre 20 Cbcm. Wasser, unter dasselbe 64 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·36—1·37) und endlich unter diese 2—3 Cbcm. rauchender Salpetersäure gegossen. Die Cylinder lässt man bei Zimmertemperatur in einem Wasserbade stehen. Nach 5—6 Tagen verdampft man die homogen und farblos gewordene Flüssigkeit in flachen Schalen zum Syrup und fällt mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium die Verbindung des Glyoxals mit diesem Salze (619). Aus der concentrirten Lösung dieser Verbindung gewinnt man durch Chlorbarium die allmählich

in Krusten sich ausscheidende entsprechende Bariumverbindung und aus dieser durch genaues Zerlegen mit Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats das reine Glyoxal (615).

2. Man mischt 25 Grm. Paraldehyd mit 25 Grm. Wasser, schichtet darunter 20 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·37) und unter diese 1 Cbcm. rauchende Salpetersäure. Die Lösung des nach beendigter Reaction durch Verdampfen gewonnenen Rückstands wird nicht mit saurem schwefligsaurem Natrium gefällt, sondern mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, auf etwa 50 Cbcm. verdampft, durch basisch essigsaures Blei von Glycolsäure und Glyoxylsäure, darauf das Filtrat durch Oxalsäure von Kalk und Blei befreit und verdampft (621).

Das Glyoxal bleibt beim Verdampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade als eine amorphe, durchsichtige, schwach gelbliche, hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse zurück. In diesem Zustande enthält es noch Wasser. Bei 110—120° im Vacuum getrocknet, hält es nur noch gegen 5$\frac{0}{0}$ Wasser zurück und löst sich dann nur langsam in Wasser (621). Bei 160—180° verwandelt sich wasserhaltiges Glyoxal zum Theil in Glycolid. Lösungswärme: (622). Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung giebt das Glyoxal einen Silberspiegel (615). Beim Erwärmen mit selbst sehr verdünnter Salpetersäure entsteht je nach der Menge der letzteren Glyoxylsäure oder Oxalsäure (615). Alkalien geben mit Glyoxal schon in der Kälte Glycolsäure: $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$ (615). Wärmewirkung hierbei: (621). Auch durch Fäulniss entsteht Glycolsäure (636). Concentrirtes Ammoniak liefert die beiden Basen Glycosin, $C_6H_6N_4$, und Glyoxalin, $C_3H_4N_2$ (623). Bei Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal mit einem andern Aldehyd bilden sich Homologe des Glyoxalins (625), vergl. Bd. 4, pag. 511. Mit 2 Mol. Hydroxylamin entsteht ein Dioxim, das »Glyoxim«, (624), mit Phenylhydrazin das Glyoxaldiphenylhydrazin (627), mit Harnstoff der sogenannte Acetylenharnstoff, $C_2H_2(N_2H_2CO)_2$ (629—631). Durch Einwirkung von Cyanammonium und Kochen des entstehenden Nitrils mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Glycocoll (628). Mit Blausäure und Salzsäure behandelt liefert das Glyoxal Traubensäure (633, 634). Cyankaliumlösung erzeugt schon in der Kälte schwarze, kohlige Substanzen. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich beim Erwärmen mit Cyankalium dunkelroth, dann beim Stehen unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers braun. (Reaction. LJUBAWIN). Mit Benzidin giebt das Glyoxal selbst in verdünnter Lösung eine gelbliche, krystallinische Verbindung, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe löst (632). Mit Orthodiaminen verbindet sich das Glyoxal zu Chinoxalinen, z. B. mit o-Phenylendiamin zu $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N=CH\\ \;\;\;\;\;\;\;|\\ N=CH\end{array}\right.$ (635), (s. d. Anhang »Chinoxaline«). Wird eine Lösung des Glyoxals in Eisessig mit trocknem Salzsäuregas behandelt, so entsteht das als »Hexaglyoxalhydrat« bezeichnete Condensationsprodukt (639). Mit sauren schwefligsauren Salzen bildet das Glyoxal krystallinische Verbindungen, (614, 615), Bildungswärme derselben: (638).

$C_2H_2O_2(SO_3H\cdot NH_4)_2 + H_2O$ (615, 637), — $C_2H_2O_2(SO_3HNa)_2 + H_2O$ (615). Kleine, harte Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_2H_2O_2(SO_3HK)_2$. (638), glänzende Prismen. — $C_2H_2O_2(SO_3H)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ (615; 638), Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser.

Hexaglyoxalhydrat, $C_{12}H_{14}O_{13} = 6(C_2H_2O_2) + H_2O$ (639). Entsteht aus Glyoxal, wenn dessen Eisessiglösung mit trocknem Salzsäuregas behandelt und einige Tage in mässiger Wärme stehen gelassen wird. Weisses, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver. Wird durch langes Kochen mit Wasser in Glycolsäure, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Monace-

tylderivat, $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$, durch Benzoylchlorid in die entspechende Benzoylverbindung, $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ übergeführt.

Glyoxim, HO·N:CH·CH:N·OH. Wird durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Glyoxallösung, Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gewonnen (624). Entsteht auch aus Trichlormilchsäure durch Hydroxylamin (626). Farblose, rhombische Tafeln, die bei 178° schmelzen und leicht sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es reagirt schwach sauer und verbindet sich mit Basen (624).

$C_2N_2O_2H_3Ag$. Weisser Niederschlag (624).

Glyoxim-Diacetat, $(C_2H_3O_2)N:CH\cdot CH:N(C_2H_3O_2)$. Entsteht neben viel Dicyan beim Erhitzen des Glyoxims mit Essigsäureanhydrid. Aus Aether krystallisirbar. Schmp. 120°. Wird durch längeres Kochen mit dem Anhydrid völlig in Essigsäure und Dicyan zersetzt (640).

Diphenylhydrazin-Glyoxal und Derivate: s. Bd. 5, pag. 191.

Glyoxalacetal, $(C_2H_5O)_2\cdot CH\cdot CH(OC_2H\ )_2$ (642). Entsteht beim Erhitzen von Dichloracetat mit Natriumalkoholat auf 160°. Farblose, bei 180° siedende Flüssigkeit, auf Wasser schmimmend. Wird durch starke Säuren vollständig zerstört.

Glyoxylsäure (Glyoxalsäure), $C_2H_4O_4$ (614) $= CHO\cdot CO_2H + H_2O$ (615, 643). Von DEBUS 1856 als ein Produkt der Oxydation von Alkohol und Salpetersäure entdeckt (614). Entsteht durch diese Oxydation nicht nur aus Alkohol (614, 651) sondern auch aus Glycol (616), aus Glyoxal (615), und neben anderen Produkten aus Glycerin (645). Bildet sich bei der Behandlung von Oxalsäure mit Natriumamalgam oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (646), beim Erhitzen von Dichloressigester mit Wasser auf 120° (647), ebenso beim Erhitzen mit Wasser aus dibromessigsaurem (648, 652, 650, 653), oder dichloressigsaurem (650) Silber: $2C_2HCl_2O_2Ag + 2H_2O = C_2H_4O_4 + C_2H_2Cl_2O_2 + 2AgCl$. Nach MAUMENÉ (654) scheint Glyoxylsäure sich unter den Produkten der Oxydation von Zucker durch übermangansaures Kalium zu befinden.

Sie wurde in ganz unreifen Weinbeeren und Stachelbeeren nachgewiesen und scheint in einem bestimmten Stadium der Entwickelung sehr allgemein in den grünen Pflanzentheilen vorzukommen (655).

Darstellung. 1. Man oxydirt Alkohol durch Salpetersäure, wie bei der Darstellung des Glyoxals, neutralisirt die Lösung des Verdampfungsrückstands mit Kreide, fällt durch Alkoholzusatz fast vollständig das Gemenge von glycolsaurem, glyoxylsaurem und oxalsaurem Calcium und kocht dieses ausgepresste Gemenge wiederholt mit Wasser aus. Das beim Erkalten sich abscheidende schwer lösliche Calciumsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt uud durch Oxalsäure zerlegt (614, vergl. 657).

2. Man erhitzt Dibromessigsäure mit der zehnfachen Menge Wasser 24 Stunden lang auf 135—140° und stellt aus dem Produkt das Calciumsalz dar (644, 656).

Die Glyoxylsäure bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung im Vacuum als ein zäher, durchsichtiger, schwach gelblicher, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup zurück (614), krystallisirt aber bei längerem Stehen über Schwefelsäure in schiefen rhombischen Prismen von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4$ (658). Sie lässt sich mit Wasserdämpfen und zum Theil auch für sich unzersetzt verflüchtigen (614). Neutralisationswärme: (657), molekulares Leitungsvermögen: (99).

Nach ihren Reactionen erscheint die Glyoxylsäure bald als die Aldehydsäure $CHO\cdot CO_2H(+ H_2O)$, bald als Dioxyessigsäure, $CH(OH)_2\cdot CO_2\cdot H$ (615, 643, 644), vergl. auch Bd. 1, pag. 202. Wie die Aldehyde reducirt sie ammoniakalische Silberlösung (614), und giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallinische Verbindungen (659). Durch nascirenden Wasserstoff wird sie zu Glycolsäure re-

ducirt (646), durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt (615, 616). Beim Behandeln des Calciumsalzes mit Phosphorpentabromid entsteht Dibromacetylbromid (644). Versetzt man Glyoxylsäure mit überschüssigem Kalkwasser, so entsteht ein in Essigsäure löslicher Niederschlag von basisch glyoxylsaurem Calcium $(C_4H_5O_8)_2Ca_3$, welches sich aber nach einiger Zeit, schnell beim Kochen, in glycolsaures und oxalsaures Calcium umsetzt (616). Auch beim Kochen mit Kalilauge entstehen aus der Glyoxylsäure Glycolsäure und Oxalsäure (660). Dieselben Produkte bilden sich bei der Behandlung mit Blausäure und Salzsäure (662); übergiesst man aber Cyankalium mit Glyoxylsäurelösung und kocht das Produkt mit Barytwasser, so entsteht Tartronsäure (661). Wenn eine Lösung des Calciumsalzes mit einer Lösung von oxalsaurem Anilin versetzt und die vom oxalsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit stehen gelassen oder gekocht wird (644), oder wenn man Anilin in verdünnte, wässrige Glyoxylsäurelösung eintröpfelt (663), so fällt als gelber Niederschlag anilglyoxylsaures Anilin, $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (663), nieder. Durch Erhitzen von Glyoxylsäure mit der doppelten Menge Harnstoff wird Alantoïn erhalten (656), Phenylhydrazin fällt aus Glyoxylsäurelösung einen charakteristischen Niederschlag von Phenylhydrazin-Glyoxylsäure (627). Eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Glyoxylsäure erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer farblosen, warzigen Krystallmasse (659), vergl. (662). Mit aromatischen Orthodiaminen verbindet sich die Glyoxylsäure zu Chinoxalinen (670).

Die Salze der Glyoxylsäure leiten sich von der Säure $C_2H_4O_4$ ab, nur das Ammoniaksalz hat die Zusammensetzung $C_2HO_3(NH_4)$. Letzteres ist deshalb auch als das Glycocoll (Amidooxyessigsäure) betrachtet worden (644, 665, vergl. 666).

$C_2HO_3 \cdot NH_4$. Aus dem Calciumsalz durch oxalsaures Ammoniak und Verdunsten, — schliesslich im Vacuum. Leicht lösliche Krystallkrusten (614, 616). Beim Verdunsten von Glyoxylsäure mit überschüssigem Ammoniak bleibt eine unkrystallisirbare Masse zurück, welche nicht die Eigenschaften eines glyoxylsauren Salzes besitzt (647, vergl. 644, 658, 666), — $C_2H_3O_4K$ (614, 650). Wird aus seiner Lösung durch Alkohol als ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. — $(C_2H_3O_4)_2Ca$. Harte, prismatische Krystalle, bei 8° in 177 Theilen Wasser löslich, aus dieser Lösung durch Alkohol fällbar (614), und zwar als anfangs gallertartiger Niederschlag mit $2H_2O$ (650). Das wasserfreie Salz zersetzt sich erst gegen 180° unter Bildung von glycolsaurem und oxalsaurem Calcium (614). Kalkwasser fällt aus der Lösung das basische Salz (614) $(C_4H_5O_8)_2Ca_3$ (644), — $3[(C_2HO_3)_2Ca]) + 4NH_3 + 2H_2O$ (659). Entsteht als weisser, pulvriger Niederschlag, wenn glyoxylsaures Ammoniak mit einer gemischten Lösung von Chlorcalcium und essigsaurem Ammoniak gefällt wird. Dasselbe Salz wird wasserfrei ausgeschieden durch Zusatz von etwas Ammoniak zu einer heiss gesättigten Lösung des glyoxylsauren Calciums. — Das Calciumsalz bildet Doppelsalze mit glycolsaurem Calcium: $2(C_2H_3O_4)_2Ca + (C_2H_3O_3)_2Ca + 2H_2O$ (614) und mit milchsaurem Calcium: $(C_2H_3O_4)_2Ca + (C_3H_5O_3)_2Ca$. (659). — $(C_2H_3O_4)_2Ba + 2H_2O$ (616), — $C_2H_5O_4Zn + H_2O$ (616). Dieses basiche Salz bildet ein sehr schwer lösliches, krystallinisches Pulver. — $C_2H_2O_4Pb$ (659). Weisser Niederschlag. — $C_2H_2O_4Cu + H_2O$ (647) — $C_2H_3O_4Ag$. (616, 644). Schweres Krystallpulver. — $C_2HO_3Ag.NH_3$ (?) (659).

$C_2HO_3Na + SO_3HNa$ (659). Leicht lösliche Krystalle. — $(C_2H_3O_4)_2Ca + (SO_3H)_2Ca + 3H_2O$ (659). Scheidet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung von glyoxylsaurem Calcium in Krystallen ab.

Glyoxylsäure-Aethylester, $C_2H_3O_4 \cdot C_2H_5$ (644). Durch Erhitzen von bromglycolsaurem Silber mit absolutem Alkohol auf 100° erhalten. Dickliche, in Wasser lösliche und damit schon in gewöhnlicher Temperatur sich zersetzende Flüssigkeit.

Amidoglyoxylsäure (Amidooxyessigsäure), $CH(OH)(NH_2)CO_2H$. Das Ammoniaksalz dieser Säure scheidet sich aus, wenn Glyoxylsäure und Ammoniak

in absolut alkoholischer Lösung auf einander wirken (666), bildet sich anscheinend auch beim Verdunsten von Glyoxylsäure mit überschüssigem wässrigem Ammoniak (647), Chlorcalcium fällt das fast unlösliche amidoglyoxylsaure Calcium $(C_2H_4NO_3)_2Ca$, welches sich beim Kochen mit Wasser unter Gelbfärbung und Entweichen von Ammoniak zersetzt (666).

Phenylhydrazin-Glyoxylsäure und Derivate, s. Bd. 5, pag. 194.

Glyoxylsäureanhydrid (Glyoxylid), $C_2H_2O_3$(?) (644). Entsteht beim Erhitzen von trocknem bromglycolsaurem Silber mit Aether auf 120—130°. $C_2H_2BrO_3Ag = AgBr + C_2H_2O_3$. Neutrales, gelbes, amorphes Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Aether.

Dichloressig-Glyoxylsäureanhydrid, $CHCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CHO$ (650). Wird trocknes dichloressigsaures Silber in kleinen Antheilen auf etwa 80° erhitzt, so zersetzt es sich unter Verpuffung wesentlich in Chlorsilber und dieses gemischte Anhydrid: $2CHCl_2 \cdot CO_2Ag = 2AgCl + CHCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CHO$. Durch secundäre Reaction entstehen ausserdem Kohlensäure und Kohlenoxyd. Das Anhydrid zerfällt bei dem Versuch der Destillation in Dichloressigsäure, Kohlensäure und Kohle. Mit Wasser zersetzt es sich sofort in Dichloressigsäure und Glyoxylsäure.

Diäthylglyoxylsäure, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CO_2H$. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Tetrachloräthylen mit 4 Mol. Natriumäthylat auf 100—120° (647), wobei sich zunächst Dichloressigester bildet (667). Durch Zusatz von Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Säure als ein leicht in Alkohol und Glyoxylsäure zersetzbares Oel.

Die Salze sind leicht löslich: $C_6H_{11}O_4Na$. (647). Krystallisirt schwer in farblosen Nadeln. — $(C_6H_{11}O_4)_2Ba$ (647). Amorphe, zerfliessliche Masse. — $C_6H_{11}O_4Ag$ (669). Krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln, die sich beim Kochen mit Wasser fast vollständig zersetzen.

Der Diäthylglyoxylsäure-Aethylester, $(C_2H_5O)_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, wird aus dem Natriumsalz durch Erhitzen mit Aethyljodid erhalten (668). Er bildet sich auch beim Erhitzen von Glyoxylsäure oder dibromessigsaurem Silber mit absolutem Alkohol auf 120° (652), und beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut alkoholische Lösung von Blausäure (669): $2CNH + 4C_2H_5 \cdot OH + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$.

Darstellung. Man löst 10 Thle. Natrium in 90 Thln. absolutem Alkohol, tröpfelt in einer Wasserstoffatmosphäre 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang am Rückflusskühler, destillirt den Alkohol im Wasserstoffstrom ab, löst den Rückstand in Wasser, säuert zur Abscheidung eines blauen Farbstoffs mit Salzsäure an, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockne und zieht mit siedendem, absolutem Alkohol das Natriumsalz aus. Die beim Verdampfen des Alkohols zurückbleibende zähe Masse liefert bei anhaltendem Erhitzen mit Aethyljodid auf 100 bis schliesslich 130° den Aethylester (668).

Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von obstartigem Geruch und brennendem Geschmack, nur weuig löslich in Wasser. Spec. Gew. 0·994 bei 18°. Siedep. 199·2° (668).

Diäthylglyoxylsäureamid, $(C_2H_5O)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ (668). Aus dem Diäthylester durch alkoholisches Ammoniak gewonnen. Krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure in grossen, farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln. Geruchlos, von salzig bitterem Geschmack. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 76·5°. Nahe über 100° in Nadeln sublimirbar.

Diisobutylglyoxylsäure, $(C_4H_9O)_2CH \cdot CO_2H$ (669). Der Isobutylester

dieser Säure wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol gewonnen.

$C_{10}H_{19}O_4Ag$. Schwer lösliche Nadeln. — Isobutylester, $C_{10}H_{19}O_4 \cdot C_4H_9$. Ein bei 250—252° siedendes Oel. — Amid, $(C_4H_9O)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$. Bei 42—45° schmelzende, strahlig krystallinische Masse.

Anhang 1. Desoxalsäure.

Desoxalsäure, $C_5H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH)(CO_2H)_2 \\ | \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$ (Dioxyäthenyltricarbonsäure).

Der von LOEWIG 1860 entdeckte Triäthylester dieser dreibasischen Säure entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester (674, 675).

Darstellung. Das breiförmige Amalgam aus 30 Grm. Natrium und 800—1000 Gramm Quecksilber wird in zwei Glascylinder vertheilt und darin mit gleichen Volumen Oxalester übergossen. Die Cylinder, welche von dem Gemenge nur zu einem Viertel gefüllt sein dürfen, werden nun abwechselnd vorsichtig geschüttelt und wieder in kaltes Wasser gestellt, so dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Bei schliesslich kräftigem Schütteln entsteht ohne Gasentwickelung eine dicke, zähe Masse. Nach vollständiger Abkühlung füllt man die Cylinder zu $\frac{3}{4}$ mit gewöhnlichem Aether, schüttelt und giesst das Aufgeschwemmte von dem Quecksilber ab, zieht den noch nicht vertheilten Antheil wiederholt mit Aether aus, lässt die ätherische Flüssigkeit sich durch längeres Absetzen klären und schüttelt sie wiederholt so oft mit kleinen Mengen Wasser, bis sich keine schmierige Masse mehr absondert. Von der farblosen ätherischen Lösung wird der Aether grösstenteils abdestillirt, der Rückstand in gelinder Wärme der Verdunstung überlassen. Dabei krystallisirt der Desoxalsäureester in grossen, wasserhellen Krystallen, während die Mutterlauge schliesslich einen dicken, gelben Syrup bildet.

Aus dem Ester gewinnt man die freie Säure durch Verseifen mit kalter, concentrirter Kalilauge, Fällen der mit Salpetersäure schwach übersättigten Lösung mit salpetersaurem Blei, Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure bei höchstens 40° (675.) Oder man verseift den Ester mit Barytlösung, zersetzt das unlösliche Bariumsalz genau durch verdünnte Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat (677).

Die Desoxalsäure bildet eine krystallinische, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, an der Luft zerfliessliche Masse von rein saurem Geschmack (675). Sie enthält $1H_2O \cdot$ (677). Sie erweicht auf dem Wasserbade und zersetzt sich bei etwas stärkerem Erhitzen unter Aufblähen und Bräunung, wobei sie einen ähnlichen Geruch wie die verkohlende Weinsäure verbreitet (675). Beim Erhitzen hrer wässrigen Lösung über 45°, ebenso beim Erhitzen ihres Esters mit Wasser ioder verdünnten Säuren auf 100°, zerfällt die Desoxalsäure in Kohlensäure und Traubensäure. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff wird ebenfalls unter Abspaltung von Kohlensäure Traubensäure oder Bernsteinsäure erhalten (676, 677).

Salze, $C_5H_3O_8K_3$ (675). Bleibt beim Verdunsten als gummiartige Masse zurück, welche über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrt. — $C_5H_4O_8K_2$ (675, 676), Krystallkrusten, bei 16° in 19·4 Thln. Wasser löslich. — $C_5H_3O_8Na_3$ (675), — $(C_5H_3O_8)_2Ba_3$ (675) + $2H_2O$ (677). Unlösliches Pulver. — $(C_5H_3O_8)_2Ca_3 + 3H_2O$ (675). Unlösliches Pulver. — $(C_5H_3O_8)_2Pb_3 + H_2O$ (bei 100° getrocknet) (675). Fast unlöslicher Niederschlag. — $(C_5H_3O_8)_2Pb_3 + 4PbO$ (675), — $C_5H_3O_8Ag_3$ (675). Weisser, im feuchten Zustande bald schwarz werdender Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salpetersäure und in Desoxalsäure.

Desoxalsäure-Aethylester, $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$. Grosse Krystalle des triklinen Systems (677, 680). Löslich in Weingeist, Aether und bei 16° in 10 Thln. Wasser (676). Geruchlos, von starkem, rein bittrem Geschmack. Schmp. 85° (675, 677). Der Ester giebt unter Zurücklassung von einer Spur kohligen Rückstands ein dickes, öliges Destillat (676). Bei der Behandlung des Esters in alko-

holischer Lösung mit trocknem Ammoniak entsteht ein amorpher, zinnoberrother, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag (679).

Die syrupdicke Mutterlauge des Desoxalsäureesters (s. oben) enthält eine ölige Modifikation, welche auch durch Erhitzen des krystallisirten Esters auf 140—150° erhalten wird (675) und beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure eine syrupartige Traubensäure liefert (676).

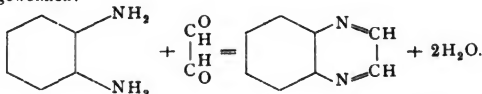
Der Monacetyl-Desoxalsäureester, $C_5H_2O_8(C_2H_3O)(C_2H_5)_3$, der Diacetylester, $C_5HO_8(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3$ und die entsprechenden Benzoylderivate sind dickflüssige Oele von intensiv bitterem Geschmack (677.)

Desoxalsäure-Isoamylester, $C_5H_3O_8(C_5H_{11})_3$ (681), ölig.

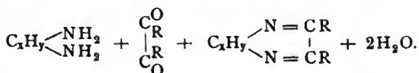
Zu ganz abweichenden Resultaten gelangte Brunner (678, 679), bei der Untersuchung der Desoxalsäure. Der Desoxalsäureester soll $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$ sein, die freie Desoxalsäure sich beim Eindampfen in Traubensäure und Glyoxylsäure, bei Einwirkung von Alkalien in Loewig's Desoxalsäure $C_5H_6O_8$ und Essigsäure spalten. Klein (677) fand dagegen die Loewig'schen Angaben überall bestätigt.

Anhang 2. Chinoxaline.

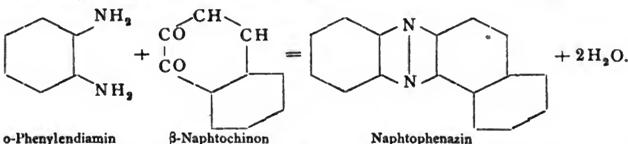
Die einfachste hierher gehörige Verbindung, von welcher sich die übrigen ableiten, ist das »Chinoxalin«, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=CH\\ \quad\;\; |\\ \diagdown N=CH\end{matrix}$. Dieselbe wurde 1884 von Hinsberg (684, vergl. 692) durch Einwirkung von Glyoxal auf Ortho-Phenylendiamin gewonnen:



Dieselbe Reaction findet fast ausnahmslos zwischen allen α-Dicarbonylverbindungen und aromatischen Orthodiaminen statt (682):



Wenn die beiden zusammenhängenden Carbonylgruppen einer offenen Kette angehören, so sind die auf diesem Wege entstehenden Verbindungen Chinoxaline. Ist hingegen die Gruppe — CO — CO — ein Theil eines Benzolrings, so gehören die entstehenden Verbindungen zur »Phenazingruppe«. In diesen »Azinen« bildet der in den Chinoxalinen endständige Ring $\begin{matrix}C\diagup N\diagdown C\\ |\qquad\quad |\\ C\diagdown N\diagup C\end{matrix}$ das Zwischenglied zwischen zwei Benzolringen:

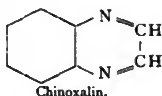


o-Phenylendiamin β-Naphtochinon Naphtophenazin

Die Bezeichnung »Chinoxalin« soll einerseits an die Entstehung solcher Körper aus Glyoxal, andererseits an ihre Beziehung zum Chinolin erinnern (684):



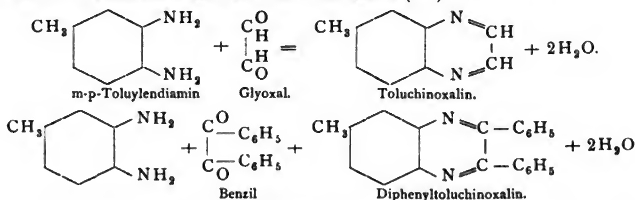
Chinolin



Chinoxalin.

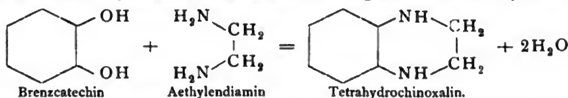
Im einzelnen lassen sich folgende Bildungsweisen der Chinoxaline unterscheiden:

1. Einwirkung von Glyoxal oder anderen α-Diketonen auf aromatische Orthodiamine. Es entstehen sauerstofffreie Chinoxaline (682):

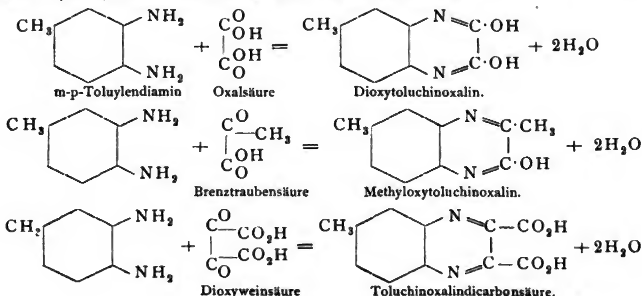


Diese Reaction erfolgt bei mässigem Erwärmen, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in wässriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung. Sie lässt sich für die Erkennung von α-Dicarbonylverbindungen benutzen, indem man die zu prüfende Substanz mit einem Orthodiamin, z. B. dem leicht zugänglichen m-p-Toluylendiamin erwärmt (682):

2. Einwirkung von Brenzcatechin auf Aethylendiamin beim Erhitzen auf 200° (691). Gewissermaassen eine Umkehrung der vorigen Reaction. Es wird zunächst ein Tetrahydrochinoxalin (Aethylen-o-Phenylendiamin) gebildet, welches sich durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung zu Chinoxalin oxydiren lässt.



3. Durch Einwirkung von Oxalsäure und α-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CO_2H$ auf Orthodiamine entstehen sauerstoffhaltige Chinoxaline (682), die den im Pyridinkern hydroxylirten Chinolinen an die Seite zu stellen sind:



4. Wie die α-Diketone wirken auch die α-halogensubstituirten Ketone auf Orthodiamine ein:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO{-}CH_3 \end{matrix} + \quad CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} N = CH \\ | \\ N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$$

Chloraceton — Methyltoluchinoxaline.

$$+ H_2O + H_2 + HCl$$

5. α-Halogencarbonsäureester erzeugen mit den Orthodiaminen dihydrirte Oxychinoxaline:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO{-}OC_2H_5 \end{matrix} = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$$

Chloressigester — Hydrooxytoluchinoxalin.

$$+ HCl + C_2H_5 \cdot OH$$

6. In analoger Weise bilden sich hydrirte Oxychinoxaline bei der Reduction von o-Nitrophenylglycocoll, indem die entstehende Amidosäure Wasser verliert (693, 695):

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ NH_2 \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix} + H_2O$$

o-Amidophenylglycocoll — Dihydrooxychinoxalin.

7. Bei der Einwirkung von Dicyan auf Orthodiamine entstehen Ammoniakabkömmlinge der Chinoxaline (696):

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} NH - C:NH \\ | \\ NH - C:NH \end{matrix}$$

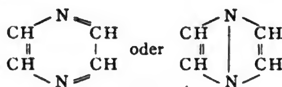
oder $C_6H_4 \begin{matrix} N = C \cdot NH_2 \\ | \\ N = C \cdot NH_2 \end{matrix}$ (?) (682).

Diese Produkte lassen sich durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Dioxychinoxaline überführen.

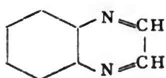
Ob die bei den Reactionen 5 und 6 entstehenden Hydroxychinoxaline im Sinne der oben benutzten Formel als Lactime $C_6H_4 \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$, oder ob sie als Lactame $C_6H_4 \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ aufzufassen sind, lässt sich bisher nicht entscheiden. Ebenso ist für die stickstoffhaltigen Derivate, welche sich bei der Reaction 7 bilden. nicht ausgemacht, ob ihnen die eine oder die andere der beiden dort benutzten Formeln zukommt. Endlich ist für die Chinoxaline die Möglichkeit nicht völlig ausgeschlossen, dass ihre beiden Stickstoffatome, ähnlich wie in den Phenazinen, direkt aneinander gebunden sind.

Abgesehen von dieser Unsicherheit über die Bindung der Stickstoffatome lässt sich das Chinoxalin als die Uebergangsverbindung zwischen dem Pyrazin und dem Phenazin auffassen (vergl. 691).

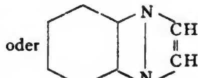
$$C_2H_2 \langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \rangle C_2H_2 \qquad C_6H_4 \langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \rangle C_2H_2 \qquad C_6H_4 \langle \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \rangle C_6H_4,$$

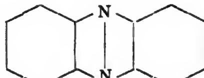


Pyrazin



oder

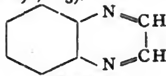


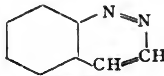


Chinoxalin Phenazin.

Man fasst daher diese drei Gruppen von Basen zuweilen als »Azine« zusammen und hat für die Chinoxaline die Bezeichnung »Chinazine" vorgeschlagen, weil sie zu dem Chinolin in derselben Beziehung stehen, wie die Pyrazine zum Pyridin (691).

Das Chinoxalin ist isomer mit dem nur in wenigen Derivaten bekannten »Cinnolin« (vergl. 698, 683).





Chinoxalin Cinnolin.

Die einfachen, sauerstofffreien Chinoxaline sind schwache Basen, welche vorzugsweise mit nur einem Molekül einer einbasischen Säure leicht dissociirbare Salze bilden. Sie sind feste oder flüssige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper von chinolinartigem Geruch. Gegen Oxydationsmittel ist der Chinoxalinkern sehr beständig, während er durch Reductionsmittel ziemlich leicht zersetzt wird. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung.

Die Salze der im Stickstoffkern substituirten Chinoxaline sind meistens gelb bis roth gefärbt.

Chinoxalin, $C_6H_4\left<\begin{array}{l}N = CH\\ \quad\ \ |\\ N = CH\end{array}\right.$. Von Hinsberg 1884 aus Glyoxal und o-Phenylendiamin gewonnen (684). Die Vereinigung erfolgt sehr leicht schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung. Aus dem Tetrahydrochinoxalin, welches durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Aethylendiamin erhalten wird, bildet sich Chinoxalin bei der Oxydation durch Ferridcyankalium in alkalischer Lösung (691).

Darstellung. Fein gepulvertes glyoxalschwefligsaures Natrium wird in geringem Ueberschuss in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von o-Phenylendiamin eingetragen und geschüttelt, bis sich alles gelöst hat. Man übersättigt stark mit Aetzkali, hebt das sich ölig abscheidende Chinoxalin ab, trocknet es über festem Aetzkali und destillirt (682, vergl. 692. 691).

Weisse Krystalle. Schmelzpunkt 27° (682), 27·5° (691), 28° (692). Siedepunkt 229·5° (692). In Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältniss löslich. Leicht löslich auch in kaltem Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird das Chinoxalin beim Erwärmen, sowie durch Zusatz von Alkali abgeschieden. Der Geruch der Base erinnert in der Kälte an Chinolin, in der Wärme mehr an Piperidin.

Von Chromsäuremischung wird das Chinoxalin selbst beim Kochen kaum angegriffen. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht ein aus Kalilauge in gelben Nadeln krystallisirendes (Nitro- ?) Produkt. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst ein unbeständiger, blauer Farbstoff, der bei fortgesetzter Einwirkung wieder verschwindet (682). Beim Eintragen von Natrium in

die siedende alkoholische Lösung des Chinoxalins wird dieses unter vorübergehender Farbstoffbildung wesentlich zu Tetrahydrochinoxalin reducirt (691).

Salze, $C_8H_6N_2 \cdot HCl$. Farblose, leicht lösliche Nadeln, bei etwa 180° zu einer dunkelrothen Masse schmelzend (682, 692). Bei 184° tritt unter Gasentwicklung Dissociation ein (682). — $C_8H_6N_2 \cdot SO_4H_2$. Leicht lösliche, silberglänzende Blättchen. Schmelzp. 186—187° (682). — Oxalsaures Salz. Dicke, weisse Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (682). Schmelzp. 169° (692). — $(C_8H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (682, 691). Aus feinen, gelben Nadeln bestehender Niederschlag.

p-Chlorchinoxalin, $Cl \cdot C_6H_3:N_2C_2H_2$ (692). Schmp. 74°.

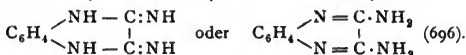
p-Nitrochinoxalin, $NO_2 \cdot C_6H_3:N_2C_2H_2$ (692). Schmp. 176·5°.

p-Methoxylchinoxalin, $CH_3O \cdot C_6H_3:N_2C_2H_2$ (692). Schmp. 57·5°.

p-Amidochinoxalin, $NH_2 \cdot C_6H_3:N_2C_2H_2$ (687, 682). Aus 1, 2, 4 Triamidobenzol und Glyoxal. Krystallisirt aus Aether in kleinen, gelben Nadeln, die bei 158—159° schmelzen, aus Wasser in derben Krystallen. Die Lösungen in Aether und Chloroform zeigen gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirten Mineralsäuren löst sich die Base mit schöner, äusserst intensiv violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in eine braunrothe übergeht.

$C_8H_7N_3 \cdot HCl$ (bei 100° getrocknet). Braunrothe, grün schimmernde Krystallblättchen. — $(C_8H_7N_3)_2SO_4H_2$. Ziegelrothes Krystallpulver. — $(C_8H_7N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Schwer lösliche, ziegelrothe, kleine Nadeln (682).

Dicyan-o-Phenylendiamin, (Diamidochinoxalin ?)



$$C_6H_4\begin{cases}NH - C:NH \\ \quad\;\; | \\ NH - C:NH\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases}N = C \cdot NH_2 \\ \quad\;\; | \\ N = C \cdot NH_2\end{cases} \quad (696).$$

Leitet man Dicyan in eine concentrirte, alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin, so wird es unter Wärmeentwicklung und Braunfärbung der Flüssigkeit absorbirt, und nach einigen Tagen erhält man die obige Verbindung als eine braune, krystallinische Masse, welche durch Krystallisiren aus alkoholhaltigem, heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Blassgelbe, rhombische Tafeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, bei 280° noch nicht schmelzend, aber durch vorsichtiges Erhitzen sublimirbar. Die Verbindung giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen.

$C_8H_8N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Glänzende, gelbe Blätter. — $(C_8H_8N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$. Entsteht aus dem vorigen Doppelsalz durch Waschen mit Wasser. Kleine, gelbe Nadeln.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° entsteht zunächst die intermediäre Verbindung $C_6H_4\begin{cases}NH - C:NH \\ \quad\;\; | \\ N = C \cdot OH\end{cases}$, welche kleine, farblose, in Wasser und Alkohol äusserst schwer lösliche Nadeln bildet, bei 280° noch nicht schmilzt, aber sich unzersetzt sublimiren lässt. Sie löst sich sowohl in Säuren, wie in Alkalien und wird aus der ersteren Lösung durch Ammoniak, aus der letzteren schon durch Kohlensäure gefällt (696).

Erhitzt man diese Verbindung oder direkt das Dicyan-o-Phenylendiamin mit Salzsäure auf 150°, so entsteht:



Dioxychinoxalin, $C_6H_4\begin{cases}N = C \cdot OH \\ \quad\;\; | \\ N = C \cdot OH\end{cases}$ (696). Dieses krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln mit $1H_2O$, welche selbst bei 290° noch nicht schmelzen. Es ist eine Säure, giebt mit Metallen Salze.

Das Bariumsalz ist ein weisser Niederschlag.

Tetrahydrochinoxalin, (Aethylen-o-Phenylendiamin) $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH - CH_2\\ \quad\quad\,\, |\\ \diagdown NH - CH_2\end{matrix}$ (691). Wird gewonnen durch anhaltendes Erhitzen von Brenzcatechin (15 Thln.) mit Aethylendiamin (16 Thln.) im geschlossenen Rohr auf 200—210°. Es krystallisirt aus warmem Wasser und besonders schön aus warmem Aether in weissen, stark glänzenden Blättchen. Schmp. 96·5—97°. Siedep. 287·5—288·5°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich mit etwas Eisenchlorid bei starker Verdünnung schön blau, bei grösserer Concentration violett. Ueberschüssige Salzsäure verwandelt diese Farben in Grün, dann, namentlich rasch beim Erwärmen, in Braun und Braunroth. Silbernitrat erzeugt eine blaue, Ferridcyankalium eine blauviolette Färbung. Alkalische Ferridcyankaliumlösung bildet in der Wärme Chinoxalin. Umgekehrt wird aus letzterem durch Alkohol und Natrium unter anderem Tetrahydrochinoxalin gebildet.

Oxalsaures Salz, $(C_8H_{10}N_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Bildet farblose Nadeln oder Prismen, wenig löslich in Weingeist, reichlicher in Wasser. Schmilzt bei etwa 184° unter Bräunung und Gasentwicklung.

Pikrinsaures Salz, $(C_8H_{10}N_2)_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelber, dichter, pulvrig krystalli- Niederschlag, schwer löslich in Benzol und Aether, leicht in Alkohol, nahe über 120° unter Zersetzung schmelzend.

Dihydrooxychinoxalin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH - CH_2\\ \quad\quad\,\, |\\ \diagdown N = C \cdot OH\end{matrix}$ (693). Aus o-Nitrophenylglycocoll durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Glänzende, farblose Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmp. 93—94°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt erst bei ca. 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether, nur sehr wenig in Benzol und Chloroform. Löst sich unter Salzbildung sowohl in Säuren, wie in Alkalien. Die Lösungen färben sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Die feste Verbindung geht bei längerer Berührung mit feuchter Luft in eine viel höher schmelzende über (Oxychinoxalin ?).

Toluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3\begin{matrix}\diagup N = CH\\ \quad\quad\, |\\ \diagdown N = CH\end{matrix}$ (684, 682). Aus m-p-Toluylendiamin und Glyoxal. Farblose, bei Zutritt von Luft und Licht sich bräunende Flüssigkeit. Siedep. 245° (uncorr.) (682) 248° bei 748 Millim. Druck (692). Die Base ist leicht löslich in kaltem Wasser, wird aber beim Erwärmen nahezu vollständig abgeschieden.

$(C_9H_8N_2)_2 \cdot C_2O_4H_2$ (682). Dicke, weisse Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmp. 135—136°. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung tritt Dissociation ein. — $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ (682). Kleine, gelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

$C_9H_8N_2 + 2SO_3NaH + 2H_2O$ (682). Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Toluchinoxalin-Perbromid, $C_9H_8N_2Br_2$ (682). Entsteht durch Addition von Brom zu der in Chloroform gelösten Base. Scheidet sich in grossen, rothen Krystallen ab, die sich beim Umkrystallisiren aus Chloroform in kleine, gelbe Nadeln verwandeln. Bei längerem Liegen an der Luft verwandelt sich das Perbromid in Bromsubstitutionsprodukte des Toluchinoxalins.

Das Jodäthylat, $C_9H_8N_2 \cdot C_2H_5J$ (682) scheidet sich aus einem Gemenge von Toluchinoxalin und Aethyljodid allmählich in farblosen Krystallen aus. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Kalilauge erzeugt eine ölige Base, deren Dämpfe sehr heftig und unangenehm riechen.

Methyltoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = C \cdot CH_3 \\ | \\ N = CH \end{matrix} \right.$ (686, 682). Bildet sich, wenn man 2 Mol. Chloraceton zu der auf 60° erwärmten wässrigen Lösung von 3 Mol. m-p-Toluylendiamin tropfen lässt. Zur Trennung von einem unveränderten Rest des letzteren schüttelt man die ätherische Lösung der Basen mit wässriger Oxalsäurelösung, wobei nur das oxalsaure Salz der Chinoxalinbase in dem Aether gelöst bleibt. Weisse, an der Luft allmählich roth werdende Krystalle. Schmp. 54°. Siedep. 267—269° (uncorrig.).

$(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine, schwer lösliche gelbe Nadeln.

Phenyltoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = C \cdot C_6H_5 \\ | \\ N = CH \end{matrix} \right.$ (682). Entsteht, wenn Monobromacetophenon mit m-p-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung gekocht wird. Krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, kleinen Nadeln. Kaum löslich in Wasser. Schmp. 135°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother, in starker Salzsäure mit gelber Farbe. Wasser scheidet aus diesen Lösungen wieder die freie Base ab.

Diphenyltoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = C \cdot C_6H_5 \\ | \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \right.$ (682). Aus m-p-Toluylendiamin und Benzil in alkoholischer Lösung. Silberglänzende Blättchen, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, bei 111° schmelzend, unzersetzt destillirbar.

Oxytoluchinoxalin, $C_9H_8N_2O$. Die als m-Methyl-α-Chinoxalin bezeichnete Verbindung

$$CH_3 - C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = CH \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix} \right.$$

entsteht durch Oxydation aus dem entsprechenden Dihydrooxytoluchinoxalin (s. u.), welches durch Reduction des o-Nitrotolylglycocolls erhalten wird (693, 697). Die Oxydation erfolgt schon an der Luft, leichter in saurer Lösung, z. B. durch salpetrige Säure, in ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat (697). Die Verbindung, welche anfangs mit jener dihydrirten verwechselt wurde (693—695), bildet Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Aether weniger leicht löslich sind. Schmp. 266 bis 267° (697). Die Lösung in Mineralsäuren ist gelb gefärbt. Das Natriumsalz ist farblos. Letzteres entsteht auch, wenn das Natriumsalz der Dihydroverbindung einige Zeit auf 100—110° erhitzt wird.

Ein zweites Oxytoluchinoxalin entsteht aus seiner Carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen auf 214° (670). Es bildet weisse Nadeln, die bei etwa 241° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und sich in Alkalien farblos, in Säuren mit gelber Farbe lösen. Dieser Verbindung muss die Formel

$$CH_3 - C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = CH \\ | \\ N = C(OH) \end{matrix} \right.$$

zukommen, wenn nicht etwa ein zusammen krystallisirendes Gemenge beider Isomeren vorlag.

Dihydrooxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} NH - CH_2 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix} \right.$. Entsteht bei Einwirkung von Monochloressigester auf m-p-Toluylendiamin (685) (s. o.: allgemeine Bildungsweisen), sowie durch Reduction des o-Nitrotolylglycocolls mittelst Zinn und Salzsäure (697). Schwach gelbliche Nadeln, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Die sehr leicht veränderliche Verbindung schmilzt zwischen

100 und 130° (697). Sie geht durch Oxydation an der Luft sehr leicht in das bei 266° schmelzende Oxytoluchinoxalin über, mit welchem sie früher verwechselt wurde (693—695).

$C_9H_9N_2ONa + 3H_2O$ (697). Glänzende Blättchen, schwer löslich in überschüssiger Natronlauge.

Eine Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH - CH_2 \\ \quad\quad | \\ \diagdown N - CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ entsteht, wenn 2 Mol. Monochloressigester auf 1 Mol. m-p-Toluylendiamin einwirken, zu welchem Zweck man gleiche Moleküle derselben tagelang auf dem Wasserbade erwärmen muss (685, 682). Farblose Blättchen. Schmp. 147°. Schwer löslich in Wasser, kaum in Aether, ziemlich leicht in Alkohol.

Dimethyldihydrooxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup NH - C(CH_3)_2 \\ | \\ \diagdown NH - CO \end{matrix}$ (697).

Aus m-p-Toluylendiamin und Bromisobuttersäureester. Weisse Blättchen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Mineralsäuren, aber nicht in Alkalien. Schmp. 227°. Unter geringer Zersetzung destillirbar.

Acetylderivat, $C_{11}H_{13}N_2O \cdot C_2H_3O$. Bei 206° schmelzende Nadeln.

Nitrosoverbindung, $C_{11}H_{13}N_2O \cdot NO$. Schwach gelblicher, voluminöser Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 153 bis 154°. Löst sich leicht in Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure färbt violett.

Chlortoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N = CCl \\ | \\ \diagdown N = CH \end{matrix}$ (695, vergl. 697). Entsteht aus dem bei 266—267° schmelzenden Oxytoluchinoxalin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 140—150°. Bei 77° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Methoxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N = CH \\ | \\ \diagdown N = C \cdot OCH_3 \end{matrix}$ (695, vergl. 697).

Aus der vorigen Verbindung durch Natriummethylat erhalten. Schmp. 71°.

Aethoxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N = CH \\ | \\ \diagdown N = C \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$ (695, vergl. 697).

Seideglänzende Nadeln. Schmp. 67°.

Dioxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup N = C \cdot OH \\ | \\ \diagdown N = C \cdot OH \end{matrix}$. Zuerst durch Reduction des nitrotoluidoxalsauren Bariums mit Zink und Eisessig erhalten (699, vergl. 683). Man gewinnt es bequemer durch Erhitzen des sauren oxalsauren m-p-Toluylendiamins auf 160° oder durch einfaches Zusammenschmelzen der letzteren Base mit überschüssiger Oxalsäure bei 140—160° (683, 682). Es wird ferner aus dem m-p-Toluylendiamin erhalten durch Addiren von Dicyan und Erhitzen der entstehenden Verbindung mit Salzsäure auf 150° (696).

Leichte, weisse Nadeln, die über 300° schmelzen und sich nahezu unzersetzt sublimiren lassen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure, fast unlöslich in Aether. Die Verbindung verhält sich Basen gegenüber als eine schwache Säure. Mit starken Mineralsäuren wurden keine Salze erhalten.

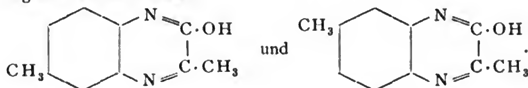
$C_9H_7N_2O_2Na$. Leicht löslich. Silbersalz, $C_9H_7N_2O_2Ag$ und Bariumsalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Das Acetat $C_9H_8N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$ wurde durch Kochen mit Eisessig gewonnen. Es bildet silberglänzende Blättchen.

Methyloxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = CCH_3 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$. Aus m-p-Toluylendiamin und Brenztraubensäure (684, 682). Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, farblosen Nadeln, die bei ungefähr 220° unter Braunfärbung schmelzen und sich vorsichtig sublimiren lassen. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Aether, Benzol und Chloroform. Zugleich schwache Säure und schwache Base. Alkalien lösen farblos, Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe.

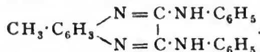
Barium- und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Ein zweites Methyloxytoluchinoxalin wurde durch Einwirkung von α-Chlorpropionsäure auf m-p-Toluylendiamin gewonnen. Dabei entsteht zunächst eine bei 130—140° schmelzende Dihydroverbindung, die sich an der Luft zu dem Methyloxytoluchinoxalin oxydirt (697). Letzteres gleicht ganz der mittelst Brenztraubensäure gewonnenen Verbindung, schmilzt aber erst bei 238°. Die Isomerie der vielleicht in beiden Fällen noch mit einander gemengten Verbindungen wird durch folgende Formeln erklärt:

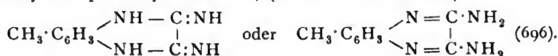


Phenyloxytoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = C \cdot C_6H_5 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$. Bildet sich aus m-p-Toluylendiamin und Glyoxylsäure beim Zusammenbringen in warmer, wässriger Lösung (670, 682). Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelblichen Nadeln. Schmp. 198°.

Dichlortoluchinoxalin, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = CCl \\ | \\ N = CCl \end{matrix}$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Dioxytoluchinoxalin auf 160—180° erhalten (683, 682). Weisse Nadeln, löslich in Chloroform und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 114—115°. Alkoholische Kalilauge erzeugt bei längerem Kochen wieder Dioxytoluchinoxalin, nachdem zuvor ein bei ungefähr 40° schmelzendes, noch chlorhaltiges Zwischenprodukt entstanden ist. Durch alkoholisches Ammoniak wird bei 180° eine über 300° schmelzende chlorfreie Substanz gebildet, die sich in Mineralsäuren mit schön rother Farbe und gelbrother Fluorescenz löst. Beim Kochen mit Anilin entsteht anscheinend die Verbindung



Dicyan-mp-Toluylendiamin, (Diamidotoluchinoxalin?)



Leitet man Dicyan in eine alkoholische Lösung von m-p-Toluylendiamin, so wird es unter Wärmeentwicklung absorbirt, und aus der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit scheidet sich nach einigen Tagen die rohe Verbindung als eine granatrothe, harte, krystallinische Masse ab, welche durch wiederholtes Krystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Gelbliche Krystalle, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und dieses im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alko-

hol und Aether, bei 242—244° unter Zersetzung schmelzend, aber bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar.

Mit Säuren bildet die Base zwei Reihen von Salzen, welche, weil die Säuren leicht zersetzend wirken, durch Zusatz der letzteren zur concentrirten alkoholischen Lösung der Base dargestellt werden müssen. Hierbei scheiden sich die zweisäurigen Salze aus, welche gegen Alkohol beständig sind, aber durch Wasser in die einsäurigen Salze übergeführt werden.

$C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl$. Kleine, farblose Nadeln. Verliert bei 160° ein Molekül Salzsäure. — $C_9H_{10}N_4 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_9H_{10}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$. Mikroskopische, gelbe, rhombische Tafeln. Verliert bei 160° keine Salzsäure. — $(C_9H_{10}N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer lösliche, kleine, gelbe Nadeln. — $C_9H_{10}N_4 \cdot SO_4H_2 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln.

Durch Erhitzen der vorigen Verbindung mit Salzsäure auf 150° wird Dioxytoluchinoxalin erhalten. Erhitzt man nur im Wasserbade, so entsteht die intermediäre Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} NH - CNH \\ \quad\quad | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$. Sie wird aus der heissen Lösung durch Ammoniak in kleinen, flachen, weissen Nadeln gefällt, die in Alkohol und Wasser äusserst schwer löslich und unzersetzt sublimirbar sind. Die Verbindung ist eine schwache, einsäurige Base. In Alkalien ist sie ebenfalls löslich, wird aber schon durch Kohlensäure daraus gefällt.

Beim Erhitzen des Dicyan-Toluylendiamins mit Wasser auf 150° entsteht zunächst ein Isomeres dieser intermediären Verbindung $C_9H_9N_3O$ und aus diesem weiter Dioxytoluchinoxalin (696).

Toluchinoxalindicarbonsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = C \cdot CO_2H \\ \quad | \\ N = C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (670, 682).

Das Natriumsalz der Dioxyweinsäure $CO_2H \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ wird in eine auf etwa 80° erwärmte Lösung von m-p-Toluylendiamin eingetragen, so lange es sich löst, die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure übersättigt, worauf die Dicarbonsäure allmählich in farblosen Nadeln oder Prismen auskrystallisirt. Sie enthält nach dem Trocknen bei 50° noch $\frac{1}{2}H_2O$.

Leicht löslich in Wasser, zerfliesslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer in Benzol. Die wasserfreie Säure zersetzt sich bei 145° unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei eine neue, feste Säure (wohl die Monocarbonsäure) entsteht.

Die Salze der Dicarbonsäure sind fast alle löslich; nur das Silbersalz wird als gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich in Ammoniak, aber nicht in verdünnter Salpetersäure löst.

Oxytoluchinoxalincarbonsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = C \cdot OH \\ \quad | \\ N = C \cdot CO_2H \end{matrix}$ (670, 682).

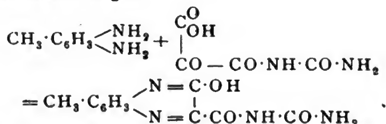
Durch Kochen ihres aus Alloxan und m-p-Toluylendiamin entstehenden Ureïds mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gewonnen. Krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelben Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Spaltet bei 214° Kohlensäure ab und geht in Oxytoluchinoxalin über. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung braunroth.

Beim Uebergiessen der festen Säure mit starken Mineralsäuren entstehen schwer lösliche, roth gefärbte Salze, die durch Wasser zerlegt werden. Die mit Basen entstehenden Salze sind beständig. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Das Bariumsalz wird in Form schwer löslicher, weisser Flocken gefällt. Das ebenfalls schwer lösliche Silbersalz löst sich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure.

Ureïd der Oxytoluchinoxalincarbonsäure,

$$CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N = C \cdot OH \\ \quad | \\ N = C \cdot CO \cdot NH \cdot CONH_2 \end{matrix} \quad (670,\ 682).$$

Bildet sich leicht aus Alloxan und m-p-Toluylendiamin in wässriger Lösung, indem wahrscheinlich zunächst Alloxansäure entsteht und nach der folgenden Gleichung auf das Diamin reagirt:



Das Ureïd krystallisirt aus Weingeist in kleinen, gelben Nadeln, die sich bei ungefähr 250° braun färben und bei 258° zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Mit concentrirten Mineralsäuren entstehen schwer lösliche, tief roth gefärbte Salze. In Alkalien und Ammoniak löst sich das Ureïd mit gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung zeigt grüne Fluorescenz.

O. JACOBSEN.

P

Palladium.*) Geschichtliches. Das Palladium wurde im Jahre 1803 von WOLLASTON (1) im Platinerze entdeckt und nach dem 1802 entdeckten Planeten Pallas benannt.

Vorkommen. Es findet sich in Begleitung der übrigen Platinmetalle in den Platinerzen in geringer Menge (bis zu etwa 2 Procent), in gediegenen Körnern ist es in einem brasilianischen Platinsande enthalten. Gewisse Sorten brasilianischen Goldes enthalten 5 bis 6 Procente, das »*Oro pudre*« (faules Gold) von Porpez in Südamerika sogar 10 Procent Palladium, legirt mit Gold und wenig Silber. Mit Gold und Selenblei zusammen findet es sich bei Tilkerode im Harz (2), aber auch das meiste Blicksilber enthält kleine Mengen von Palladium (3).

Darstellung. Die Darstellung des Palladiums geschieht entweder aus dem Platinerze oder dem brasilianischen Golde. Die durch Ausziehen der Platinerze mit Königswasser erhaltene Lösung enthält neben dem grössten Theile des Platins (s. dieses) das Palladium als Chlorür, $PdCl_2$. Das eine Verfahren zu seiner Ab-

*) 1) WOLLASTON, Philos. Transact. 1804, pag. 428; 1805, pag. 316; CHEVENIX, ibid. 1803, pag. 290. 2) ZINKEN, POGG. Ann. 16, pag. 491. 3) RÖSSLER, Ann. 180, pag. 240. 4) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 454. 5) BUNSEN, Ann. 146, pag. 265. 6) v. SCHNEIDER, Ann. Suppl. 5, pag. 261. 7) WILM, Ber. 13, pag. 1198; 14, pag. 629; 15, pag. 241. 8) WILM, Ber. 15, pag. 241. 9) PHILIPP, DINGL. pol. Journ. 220, pag. 95; GUYARD, Compt. rend. 56, pag. 1177; RÖSSLER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 175; Zeitschr. anal. Chem. 5, pag. 403; OPIFICUS, DINGL. pol. Journ. 224, pag. 414. 10) COCK, Philos. Mag. 23, pag. 16; DINGL. pol. Journ. 89, pag. 385; Ann. 49, pag. 236. 11) BECQUEREL, Compt. rend. 57, pag. 855; Jahresber. 1863, pag. 25. 12) VIOLLE, Compt. rend. 87, pag. 981; Jahresber. 1878, pag. 72. 13) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385; Compt. rend. 44, pag. 1101; DINGL. pol. Journ. 154, pag. 383; Jahresber. 1859, pag. 237. 14) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 26. 15) WÖHLER, Ann. 184, pag. 128; POGG. Ann. 3, pag. 71; Ber. 9, pag. 1713. 16) COQUILLON, Compt. rend. 84, pag. 1503; Jahresber. 1877, pag. 361. 17) WILM, Ber. 14, pag. 874. 18) COQUILLON, Compt. rend. 83, pag. 709. 19) KRAUT, Ber. 20, pag. 1113. 20) BERZELIUS, POGG. Ann. 13, pag. 455; Lehrbuch 3, pag. 1213. 21) KEISER, Chem. News 59, pag. 262; Amer. Chem. Journ. 11, pag. 398. 22) PAILLARD, Ber. 20c, pag. 179 (Pat.). 23) HEMPEL, Ber. 12, pag. 636, 1006. 24) COQUILLON, Compt. rend. 83, pag. 394, 709; 86, pag. 1197; 87, pag. 795. 25) GRAHAM, Philos. Mag. (4) 32, pag. 401, 503, 516; POGG. Ann. 129, pag. 548; Lond. Roy. Soc. Proc. 15, pag. 223; 16, pag. 429; 17, pag. 212. 500. 26) WILM, Ber. 13, pag. 1198. 26) LISENKO, Ber. 5, pag. 29.

scheidung aus dieser Lösung gründet sich auf die Ueberführung in Palladiumcyanür, $PdCy_2$. Diese Fällung kann direkt oder auch nach vorheriger Abscheidung des Platins durch Salmiak geschehen. In ersterem Falle neutralisirt man die saure Lösung möglichst genau durch kohlensaures Natrium und versetzt mit einer Lösung von Quecksilbercyanid. Hierdurch wird das Palladium als Cyanür zugleich mit dem vorhandenen Kupfer, welches sich als Kupfercyanür dem Niederschlage beimengt, gefällt. Glühen des Niederschlages liefert metallisches Palladium, event. gemengt mit Kupfer. Die Trennnng des Palladiums von beigemengtem Kupfer kann in verschiedener Weise bewirkt werden. So durch Lösen des Metallschwamms in Salpetersäure, Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Erhitzen mit ameisensaurem Alkali und Essigsäure: unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure scheidet sich das Palladium in grossen, glänzenden Blättern ab (Döbereiner), während Kupfer in Lösung bleibt. Auch kann man die Lösung der Nitrate zur Trockne verdampfen und den Rückstand glühen; beim Ausziehen mit concentrirter Salzsäure löst sich das entstandene Kupferoxyd als Chlorid, während Palladium zurückbleibt (Deville und Debray). Oder man löst in Königswasser, versetzt mit Chlorkalium (etwa dem $1\frac{1}{2}$fachen von dem Gewichte des unreinen Palladiums), verdampft zur Trockne und zieht mit Weingeist aus. Kaliumkupferchlorid geht in Lösung, Kaliumpalladiumchlorid bleibt ungelöst und liefert beim Glühen im Wasserstoff ein Gemenge von Palladium und Kaliumchlorid, aus welchem letzteres durch Wasser ausgezogen wird (4). Bei der Verarbeitung der Platinerze im Grossen auf Platin wird vor der Fällung des Palladiums das Platin durch Zusatz von Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden. Die Lösung enthält neben Palladium noch Iridium, Rhodium, Ruthenium, etwas Platin und von unedlen Metallen namentlich Kupfer. Aus dieser Lösung werden die Metalle durch Zink oder Eisen gefällt. Die weitere Bearbeitung dieses Niederschlages kann in verschiedener Weise erfolgen.

Nach Bunsen (5) wird der Niederscblag mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Salmiak im hessischen Tiegel geglüht, bis der Ueberschuss des Salmiaks verflüchtigt ist und nur noch Dämpfe von Eisenchlorid auftreten. Hierdurch werden die vorhandenen

28) J. Dewar, Philos. Mag. (4) 37, pag. 424; Jahresb. 1869, pag. 297. 29) Roberts, Philos. Mag. (4) 38, pag. 51, 298. 30) Poggendorff, Berl. Acad. Ber. 1869, pag. 118; Ber. 2, pag. 74. 31) Smith, Amer. Chemist. 5, pag. 213; 6, pag. 106; Jahresb. 1874, pag. 177; 1875, pag. 153. 32) Wöhler, Ann. 184, pag. 128; Ber. 9, pag 1713. 33) Schiff, Ber. 18, pag. 1727. 34) Graham, Compt. rend. 68, pag. 1511; Pogg. Ann. 138, pag. 49, 35) Favre, Compt. rend. 68, pag. 1306; 78, pag. 1257; Jahresber. 1874, pag. 111, 112. 36) Moutier, Compt. rend. 79, pag. 1242; Jahresber. 1874, pag. 112. 37) Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. 1, pag. 396; Jahresb. 1877, pag. 315; Zeitschr. physiol. Chem. 2, pag. 1; Ber. 16, pag. 2146. 38) Baumann, Zeitschr. physiol. Chem. 5, pag. 244; Ber. 16, pag. 2146. 39) Traube, Ber. 15 pag. 222, 2428; 16, pag. 123. 40) Böttger, Journ. pr. Chem. 117, pag. 193. 41) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 78, pag. 686; Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 273: Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 199. 42) Graham, Compt. rend. 83, pag. 709. 43) Graham, Lond. R. Soc. Proceed. 16, pag. 422; Ann. Suppl. 6, pag. 284. 44) Wurtz, Compt. rend. 68, pag. 111. 45) Graham, Lond. R. Soc. Proced. 17, pag. 212; Pogg. Ann. 136, pag. 317. 46) Wilm, Ber. 15, pag. 2225. 47) Kane, Philos. Transact. 1842, I, pag. 276; Berzelius' Jahresber. 24, pag. 146. 48) Wöhler, Ann. 174, pag. 160. 49) Wöhler, Ann. 146, pag. 375. 50) Mailfert, Compt. rend. 94, pag. 860, 1186; Jahresb. 1882, pag. 224. 51) Schneider, Pogg. Ann. 141, pag. 519. 53) Fellenberg, Pogg. Ann. 50, pag. 65. 53) Schneider, Pogg. Ann. 141, pag. 519. 54) Schneider, Pogg. Ann. 148, pag. 625. 55) Rössler, Ann. 180, pag. 244. 56) Kane, Philos. Transact. 1842, pag. 275; Gmelin-Kraut's Handb. 3, pag. 1233. 57) Böttger, Pogg.

unedlen Metalle zum Theil in Chloride übergeführt, Iridium, Rhodium und Ruthenium werden dicht und unlöslich in Königswasser, ebenso die vorher vorhandene schleimige Kieselsäure. Die geglühte Masse wird sodann mit dem 2 bis 3 fachen Gewichte roher Salpetersäure zur Syrupconsistenz eingedickt, wobei sich Platin als Wasserstoffplatinchlorid löst, während Rhodium, Ruthenium und Iridium ungelöst bleiben, das Palladium aber gleichfalls in der Lösung enthalten ist und zwar als Palladiumchlorür, da durch die reducirende Wirkung des in der geglühten Masse stets enthaltenen metallischen Eisens und Kupfers etwa gebildetes Palladiumchlorid in Chlorür umgewandelt wird. Der grösste Theil des Platins wird aus der concentrirten Lösung durch Kaliumchlorid als Kaliumplatinchlorid gefällt, die Lösung aber in einer verschliessbaren Flasche mit Chlorgas gesättigt. Es scheidet sich alles Palladium als zinnoberrothes Kaliumpalladiumchlorid ab, gemengt mit kleinen Mengen der Doppelsalze von Platin, Rhodium und Iridium. Die Trennung letzterer von dem Palladium gründet sich auf die Ueberführung desselben in das lösliche Kaliumpalladiumchlorür. Diese Reduction erfolgt zum Theil schon beim Auflösen des Niederschlages in kochendem Wasser, sie wird vervollständigt durch einen Zusatz von Oxalsäure (60 Grm. auf 1 Kgr. Platinmaterial). Die Flüssigkeit wird verdampft und beim Ausziehen des Trockenrückstandes mit Chlorkaliumlösung hinterbleibt reines Kaliumplatinchlorid, während aus der braunen Lösung nach dem Abdampfen grosse, lauchgrüne, durchsichtige Krystalle von Kaliumpalladiumchlorür anschiessen. Der Rest des Palladiums wird aus der Mutterlauge, nachdem durch Neutralisiren mit Natronlauge ein geringer Eisen- und Kupfergehalt entfernt ist, durch vorsichtigen Zusatz von Jodkalium, von dem jeder Ueberschuss zu vermeiden ist, als Palladiumjodür gefällt, das durch Glühen im Wasserstoffstrome metallisches Palladium liefert, während die entweichende Jodwasserstoffsäure in Absorptionsgefässen aufgefangen wird.

Ein etwas abweichendes Verfahren schlagen DÖBEREINER und WEISS ein, indem sie aus der Lösung des Platinerzes in Königswasser die Platinmetalle mit Ausnahme des Platins selbst durch Kalkmilch fällen, diesen Niederschlag noch feucht in Salzsäure lösen und nach der Neutralisation das Palladium und Kupfer

---

Ann. 106, pag. 495. 58) JOANNIS, Compt. rend. 95, pag. 295. 59) RÖSSLER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 175; Zeitschr. anal. Chem. 5, pag. 403. 60) WILM, Ber. 13, pag. 1202. 61) WELKOW, Ber. 7, pag. 803. 62) v. BONSDORFF, POGG. Ann. (1) 19, pag. 347, 431. 63) GIBBS, Sillim. amer. Journ. (2) 37, pag. 58; Journ. pr. Chem. 94, pag. 10. 64) CARSTANJEN, GMELIN-KRAUT's Handb. 3, pag. 1254. 65) WILM, Ber. 13, pag. 1201. 66) LASSAIGNE, Journ. chim. méd. 11, pag. 57; GMELIN-KRAUT's Handb. 3, pag. 1232. 67) TOPSOË, Nouv. Arch. phys. nat. 38, pag. 374; Chem. Centralbl. 1870, pag. 684; Jahresb. 1870, pag. 393. 68) CROFT, Chem. News 16, pag. 53; Journ. pr. Chem. 104, pag. 64. 69) WELKOW, Ber. 7, pag. 38. 70) KANE, BERZELIUS' Jahresb. 24, pag. 236. 71) FISCHER, POGG. Ann. 74, pag. 115. 72) LANG, K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F. 5, No. 5, pag. 13. 73) WÖHLER u. FRERICHS, Ann. 174, pag. 199. 74) KANE, Philos. Transact. 1842, pag. 275; BERZELIUS' Jahresb. 24, pag. 232. 75) FEHLING, POGG. Ann. 13, pag. 466; Ann. 39, pag. 110. 76) FISCHER, POGG. Ann. 71, pag. 431. 77) HUGO MÜLLER, Ann. 86, pag. 341. 78) JÖRGENSEN, GMELIN-KRAUT's Handb. III, pag. 1242. 79) CAHOURS u. GAL, Compt. rend. 70, pag. 897, 1380; Ann. 155, pag. 223, 355. 80) CAHOURS u. GAL, Compt. rend. 71, pag. 208; Ann. 156, pag. 302. 81) BAUER, Ber. 4, pag. 451. 82) DEVILLE u. DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 385; Jahresber. 1859, pag. 237. 83) GRAHAM, Compt. rend. 68, pag. 1511; Jahresb. 1868, pag. 144. 84) MALLET, Chem. News 46, pag. 216; Jahresb. 1882, pag. 1522. 85) FISCHER, SCHWEIGG. Journ. 51, pag. 197; POGG. Ann. 10, pag. 607. 86) BÖTTGER, POGG. Ann. 106, pag. 495. 87) WÖHLER, Ann. 140, pag. 144. 88) ROSENBLADT, Zeitschr. anal. Chem. 26, pag. 15.

durch Quecksilbercyanid als Cyanüre fällen. Nach v. SCHNEIDER (6) kocht man die Lösung der Platinmetalle in Königswasser mit einem Ueberschuss von Natronlauge, wodurch das Platinchlorid nur zum kleinsten Teile, die übrigen Platinmetalle aber vollständig in die niederen Chlorstufen übergeführt werden, welche durch Salmiak nicht fällbar sind, sodass auf Zusatz des letzteren zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung reiner Platinsalmiak ausfällt. Aus der Lösung werden die Platinmetalle durch Kupferblech gefällt, durch Behandlung mit Salpetersäure nur das Palladium und Kupfer in Lösung gebracht und ersteres durch Schütteln mit Quecksilber gefällt. Die seither üblichen Methoden sind nach WILM (7) theils mit erheblichen Verlusten an Material verbunden, theils genügen sie ihrem Zwecke nur unvollständig. Zweckmässiger wird nach ihm (8) das Filtrat vom Platinsalmiak mit einem Ueberschuss von Ammoniak gekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure behandelt. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der entweder fast reines Palladodiammoniumchlorid ist oder noch das Rhodiumsalz $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$ enthält, was sich durch schmutziggelbe Färbung verräth. Zur weiteren Reinigung wird mit kaltem wässrigem Ammoniak behandelt, in welchem das Rhodiumsalz unlöslich ist, und aus der Lösung durch Salzsäure reines Palladodiammoniumchlorid abgeschieden. Glühen dieser Verbindung liefert die Hälfte ihres Gewichtes an grauem, schwammigem Palladium. Das gleiche Verfahren ist von RÖSSLER zur Reinigung des Handelspalladiums empfohlen. Zum gleichen Zwecke oder auch zur Darstellung in grossem Maassstabe ist noch eine Anzahl von Verfahren angegeben (9).

Aus palladiumhaltigem Golde wird das Palladium durch Fällen der mit Königswasser erhaltenen Lösung mit Quecksilbercyanid oder durch Zusammenschmelzen mit dem gleichen Gewichte Silber und etwas Salpeter, Granuliren der Legierung und Ausziehen mit Salpetersäure erhalten (10). Aus der von dem zurückbleibenden Golde getrennten Lösung wird das Silber durch Kochsalz entfernt und aus dem Filtrate das Palladium nebst anderen Metallen (namentlich Kupfer und Blei) durch Zink gefällt. Die Lösung dieses Niederschlages in Salpetersäure enthält nach dem Uebersättigen mit Ammoniak neben dem Palladium noch Kupfer, von denen das erstere durch Uebersättigen mit Salzsäure als Palladodiammoniumchlorid abgeschieden wird, während das Kupfer in Lösung bleibt.

Eigenschaften.

Das durch Glühen der Ammoniakverbindung oder des Cyanürs dargestellte oder aus Lösungen gefällte Palladium bildet einen grauen Metallschwamm, der sich durch Schweissen noch leichter als Platin in compactes Metall überführen lässt. Auch durch Schmelzen lässt sich Palladium in dichter Form erhalten und zwar schmilzt es am leichtesten von allen Platinmetallen. Sein Schmelzpunkt liegt nach BECQUEREL (11) zwischen 1360 und 1380°, nach VIOLLE (12) bei 1500°. Die specifische Wärme beträgt nach letzterem bei $0° = 0{\cdot}0582$, bei $t° = 0{\cdot}0582 + 0{\cdot}00002\ t$, die latente Schmelzwärme 36·3 Cal. Das im Oxydationsfeuer geschmolzene Metall absorbirt gleich dem geschmolzenen Silber Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder ab, wodurch das Innere der Masse von Blasenräumen durchzogen wird, während die rascher erstarrte Oberfläche völlig normal erscheint (13). Im Knallgasgebläse verflüchtigt sich das Palladium bei der Schmelzhitze des Iridiums (etwa bei 2000°) in grünen Dämpfen und verdichtet sich wieder zu einem bräunlichen Staube, einem Gemenge von Metall und Oxyd.

Das compacte Palladium ist weiss, etwas dunkler als Silber, politurfähig, schweiss- und schmiedbar, etwas weicher und geschmeidiger als Platin, sodass es sich in dünne Bleche auswalzen und zu Draht ausziehen lässt.

Das geschmolzene Metall hat ein specifisches Gewicht von 11·4 bei 22·5° (DEVILLE u. DEBRAY), nach dem Schmieden von 11·8 (COCK). Der lineare Ausdehnungscoëfficient des Palladiums beträgt bei 40° = 0·00001176, die Verlängerung der Längeneinheit beim Erwärmen von 0° auf 100° = 0·001189 (14).

Das elektrische Leitungsvermögen ist nach MATTHIESSEN bei 17·2° = 12·64 (wenn jenes des Silbers bei 0° = 100 gesetzt wird).

Beim Erhitzen an der Luft läuft das Palladium in Folge oberflächlicher Oxydation bläulich an, wird aber bei stärkerem Glühen wieder blank. In der Weingeist- oder Leuchtgasflamme berusst es durch abgeschiedene Kohle; schwammförmiges schwillt unter Bildung von Kohlenstoffpalladium auf das Mehrfache seines Volumens an (15). Glühender Palladiumdraht vermag viele Kohlenwasserstoffe in Kohlenstoff und Wasserstoff zu zerlegen (16, 17), im Knallgas bewirkt er einer Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs ohne Detonation (18). In einer Atmosphäre von Sauerstoff und Ammoniak vermittelt erhitztes Palladiumblech unter Erglühen die Oxydation des Ammoniaks zu salpetersaurem Ammonium und Untersalpetersäure, jedoch ohne Entflammung oder Verpuffung (19).

Von Säuren wird das Palladium von allen Platinmetallen am leichtesten angegriffen; so wird es von Salpetersäure schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen oder wenn es mit Kupfer oder Silber legirt ist, gelöst (6). Auch siedende concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen das fein zertheilte Metall, namentlich bei gleichzeitigem Luftzutritt. Das beste Lösungsmittel aber ist Königswasser (13). Alle diese Lösungen enthalten unter gewöhnlichen Bedingungen das Palladium als zweiwerthiges Metall, also im Zustande des Oxyduls, bezw. des Chlorürs. Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat liefert ebenfalls eine Lösung von schwefelsaurem Palladiumoxydul.

Von Jodwasserstoffsäure wird Palladium unter Wasserstoffentwicklung gelöst; lässt man einen Tropfen einer alkoholischen Jodlösung auf blankem Palladiumblech eintrocknen, so entsteht ein schwarzer Fleck von Palladiumjodür, der beim Glühen wieder verschwindet. Da Platin durch Jodtinktur nicht angegriffen dwir, so giebt diese Reaction ein einfaches Mittel zur Unterscheidung des verarbeiteten Palladiums und Platins an die Hand.

Das Atomgewicht des Palladiums wurde 1828 von BERZELIUS (20) durch Analyse des Kaliumpalladiumchlorürs zu 106·2 bestimmt. 1889 fand E. H. KEISER (21) durch Metallbestimmung im Palladosammoniumchlorid im Mittel für das Atomgewicht des Palladiums die Zahl 106·35. Das Symbol des Palladiums ist Pd.

Das Palladium gehört nicht nur seinem natürlichen Vorkommen, sondern auch seinem ganzen chemischen Verhalten nach zu den Platinmetallen und zwar zu derjenigen Untergruppe derselben, die durch niederes Atomgewicht und geringeres specifisches Gewicht ausgezeichnet ist (vergl. dieses Handwörterbuch Bd. V, pag. 367 unter »Iridium«). Sein nächster Verwandter in der anderen Untergruppe der Platinmetalle ist das Platin. Wie dieses ist es dimorph, indem es im brasilianischen Vorkommen reguläre Oktaëder (HAIDINGER), in Tilkerode aber hexagonale Blättchen (»Allopalladium« nach DANA) bildet; gleich dem Platin tritt es in seinen Verbindungen vorwiegend zwei- und vierwerthig auf und bildet so zwei Reihen wohl charakterisirter Salze, die als Pallado- oder Palladiumoxydulverbindungen und als Palladi- oder Palladiumoxydsalze unterschieden

werden. Während aber bei Platin die Oxydverbindungen die bevorzugteren sind, bildet das Palladium vorwiegend solche der Oxydulstufe. Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten des Palladiums gegen Wasserstoff (s. unter Palladiumwasserstoff).

Das metallische Palladium oder auch die Lösung des Chlorürs giebt ein Funkenspektrum, das als hellste Linien vier im Gelb, zwei im Grün und eine im Violett zeigt (Lecoq).

Das metallische Palladium findet wegen seiner silberähnlichen Farbe, verbunden mit Unempfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff, Verwendung zur Herstellung von Skalen und Kreistheilungen an wissenschaftlichen Instrumenten und als schützender Ueberzug über versilberte Metallwaaren. Der Draht des reinen Metalls oder seiner Legirung mit Silber dient zur Befestigung künstlicher Zähne; eine Legirung von 1 Thl. Palladium auf 100 Thle. Stahl wird zur Herstellung glatter Schneiden an physikalischen Instrumenten empfohlen, während Legirungen von 45—75 Thln. Palladium, 14·5—26 Thln. Kupfer, 1—5 Thln. Stahl und meist sehr geringen Mengen von Nickel, Rhodium, Gold, Silber und Platin zur Fabrikation von Uhrentheilen Verwendung finden, weil sie nicht magnetisch und dabei härtbar und unempfindlich gegen Oxydation sind (22).

Fein zertheiltes Palladium wird in der Gasanalyse zur Absorption von Wasserstoff aus Gasgemischen, sowie zur gefahrlosen Verpuffung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (23) verwendet.

Verbindung mit Wasserstoff.

Palladiumwasserstoff, Palladiumhydrür.

Das Palladium besitzt, wie Graham (25) zeigte, bei Glühhitze in hohem Grade die Eigenschaft, Wasserstoff diffundiren zu lassen. Eine rothglühende Palladiumröhre von 1·1 Millim. Dicke lässt, auf 1 □ Meter Oberfläche berechnet, in der gleichen Zeit 3992·22 Cbcm. Wasserstoff durch, in welcher durch eine Platinröhre von gleicher Dicke 489·2 Cbcm. und eine Kautschukplatte von gleichen Dimensionen 127·2 Cbcm. diffundiren. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der sehr stark entwickelten Fähigkeit dieses Metalls, den Wasserstoff zu »occludiren«, d. h. zu absorbiren, und zwar werden je nach dem Grade der Vertheilung des Metalles und der Temperatur verschieden grosse Mengen des Gases aufgenommen. Am besten erfolgt die Absorption von gasförmigem freiem Wasserstoff bei etwa 100°, während bei 130—140° die Tension der Verbindung schon gleich dem Atmosphärendruck ist, so dass bei dieser Temperatur die Bildung derselben nicht weiter schreitet. Besonders lebhaft absorbirt der durch Glühen von Ammoniumpalladiumchlorür erhaltene Palladiumschwamm (26). Im Vacuum ausgeglühtes Palladiumblech nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 376 Vol., bei 90—97° aber 643 Vol., bei 245° 526 Vol. Wasserstoff auf. Die energischste Absorption aber findet statt, wenn Palladium als negative Elektrode (Anode) bei der Wasserzersetzung durch den Strom benützt wird; es werden dann 848 bis 856 Vol. Wasserstoff (27) und bei Verwendung elektrolytisch aus dem Chlorür gefällten Palladiums als Anode sogar 982 Vol. Wasserstoff aufgenommen. Die Absorption des Wasserstoffs durch Palladium ist von einer beträchtlichen Anschwellung des Metalles begleitet; nach dem Austreiben des absorbirten Gases erfolgt eine Zusammenziehung und zwar auf ein kleineres Volum, als das Metall ursprünglich einnahm. So verlängerte sich ein Draht von 609·14 Millim. Länge

durch die Absorption von Wasserstoff um 9·77 Millim., hatte aber nach der Austreibung des Gases nur noch 599·44 Millim. Länge, also gegen sein ursprüngliches Maass eine Verkürzung von 9·7 Millim. erlitten. Wird die eine Seite eines Palladiumbleches mit Wasserstoff beladen, so erfolgt durch die ungleichmässige Volumzunahme eine starke Krümmung des Bleches nach der entgegengesetzten Seite. Es sind zahlreiche Versuchsanordnungen und Vorrichtungen (28—33) angegeben, um diese Volumveränderungen zur Veranschaulichung zu bringen.

Die Legirungen des Palladiums mit Edelmetallen, wie Platin, Gold und Silber, zeigen ebenfalls die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, wenn auch in geringerem Maasse. Die Volumvermehrung hierbei ist in vielen Fällen grösser als beim reinen Metall, aber die charakteristische Contraction unter das ursprüngliche Volum nach dem Austreiben des Wasserstoffs ist meist nicht mehr zu beobachten (34).

Farbe und Glanz des Palladiums werden durch die Absorption von Wasserstoff nicht verändert, die Zähigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit aber vermindert, ebenso das specifische Gewicht. Die Verbindungswärme bei der Vereinigung beider Elemente beträgt bei 20° 4150 Cal. und wächst bis zu 170° mit der Temperatur.

Der von Palladium absorbirte Wasserstoff besitzt grosse Reactionsfähigkeit; er vermag gleich dem nascirenden Wasserstoff eine Reihe von Reductionen zu bewirken, so die Abscheidung von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber aus Quecksilberchloridlösungen (25); mit Chlor und Jod verbindet er sich im Dunkeln zu den entsprechenden Wasserstoffsäuren. Bemerkenswerth ist, dass der Palladiumwasserstoff bei Zutritt von Luft indirekt kräftig oxydirend wirkt, so z. B. aus Jodkaliumlösung Jod frei macht, Indigolösung entfärbt, Ammoniak in salpetrige Säure umwandelt u. a. m. (37, 38). Diese Oxydationswirkungen finden ihre Erklärung durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, wie sie beim Schütteln von Palladiumwasserstoff mit Sauerstoff und Wasser nachweisbar eintritt [Traube (39)].

Das mit Wasserstoff beladene Palladium erhitzt sich an der Luft oft plötzlich unter Oxydation des Wasserstoffs, ja diese Reactionswärme kann sich, wenn ein Palladiumblech auf galvanischem Wege mit Palladiumschwarz überzogen und dann mit Wasserstoff gesättigt wurde, fast bis zur Glühhitze steigern, so dass Schiessbaumwolle zur Entzündung gebracht wird (40). Untersuchungen von Troost und Hautefeuille (41) deuten darauf hin, dass der von Palladium absorbirte Wasserstoff eine wirkliche chemische Verbindung mit diesem eingeht, also ein Palladiumhydrür ist. Graham (42) nahm für die Zusammensetzung die Formel Pd_2H_2 an, obgleich das Atomverhältniss aus der Menge des absorbirten Wasserstoffs sich nur wie 2:1·544 berechnet, während Troost und Hautefeuille (41) aus ihren Tensionsbestimmungen die Formel Pd_2H oder Pd_4H_2 ableiten; der darüber (über 600 Vol.) hinaus aufgenommene Wasserstoff ist nach ihnen nur mechanisch absorbirt. Durch Einwirkung von unterphosphorigsaurem Natrium auf Palladiumsulfat erhält man ebenfalls eine Verbindung von Palladium mit Wasserstoff als schwarzes Pulver (43), die wesentlich andere Eigenschaften zeigt, als die oben besprochene, namentlich sich schon bei 0° unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt, und vielleicht das eigentliche Hydrür darstellt [vergl. Wurtz (44)]. Der Palladiumwasserstoff kann übrigens auch, nach Graham's Vorgang, als eine Legirung von Palladium mit Wasserstoff aufgefasst werden, welch' letzterer durch starke Kondensation metallische Eigenschaften erlangt hat, für welche

hypothetische Form des Wasserstoffs GRAHAM (45) den Namen »Hydrogenium« wählte (s. den Art. Wasserstoff).

Verbindungen mit Sauerstoff.

Von basischen Oxyden des Palladiums sind drei bekannt, welche sich von dem ein-, zwei- und vierwerthigen Palladium ableiten; es existirt ferner noch ein intermediäres Palladiumoxydoxydul und vielleicht noch ein sauerstoffreicheres Oxyd als das Dioxyd PdO_2.

Palladiumsuboxyd, Pd_2O. Ein schwarzes Pulver, das sowohl durch Glühen von Palladiumschwamm im Luftstrome (46), als auch durch Erhitzen des aus dem basischen Carbonate gewonnenen Oxyduls zur beginnenden Glühhitze erhalten werden kann (47). Es zerfällt erst in starker Glühhitze in Metall und Sauerstoff, wird von Wasserstoff schon in der Kälte reducirt und bildet mit Säuren unter Abscheidung von metallischem Palladium Oxydulsalze. Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen (s. oben) beruht auf der oberflächlichen Bildung dieses Oxydes.

Palladiumoxydul, PdO. Dieses Oxyd wird durch Erhitzen des Palladonitrates, sowie sehr gelindes Glühen eines Palladiumoxydulsalzes mit Kalium- oder Natriumcarbonat und Auslaugen der Masse mit Wasser als schwarzes, schwer in Säuren lösliches Pulver erhalten. Es verliert seinen Sauerstoff erst in starker Glühhitze vollständig, wird aber, wenn aus dem Nitrate dargestellt, durch Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter Feuererscheinung reducirt (48).

Versetzt man die Lösung eines Palladiumoxydulsalzes mit einer Auflösung von Kalium- oder Natriumcarbonat, so fällt ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach BERZELIUS das Palladiumhydroxydul, $Pd(OH)_2$ darstellt, richtiger jedoch als ein sehr basisches Carbonat aufgefasst wird. Beim Erhitzen bis zur gelindesten Rothgluth geht es in das Suboxyd Pd_2O (s. dieses) über.

Mit Säuren bildet das Palladiumoxydul die für das Palladium besonders charakteristischen Palladiumoxydul- oder Palladosalze, die meist braun gefärbt sind und zum Theil bemerkenswerthe Löslichkeitsverhältnisse zeigen; so sind namentlich das in Wasser unlösliche Cyanür und Jodür für die Analyse von Wichtigkeit.

Palladiumoxyd, PdO_2. Das Hydrat dieses Oxydes wird (etwas alkalihaltig) durch Fällen einer Auflösung von Palladiumchlorid mit überschüssigem Kalihydrat, durch Behandeln von Kaliumpalladiumchlorid mit Kalihydrat oder Kaliumcarbonat erhalten. Das braune Hydrat wird beim Kochen mit Wasser schwarz. Das Dioxyd bildet sich ferner bei der Einwirkung von activem Sauerstoff auf Palladium oder Palladiumverbindungen, so bei der Zersetzung von Wasser mit Palladium als positivem Pol der Batterie oder bei der Einwirkung von Ozon auf Palladoverbindungen (49, 50). In seinem chemischen Verhalten ist das Palladiumoxyd ein echtes Superoxyd. Palladiumoxydsalze oder Palladiverbindungen sind nur wenige bekannt und diese sind nicht sehr beständig. So liefert es nur beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure eine Lösung von Palladiumchlorid, während verdünnte Säure unter Entwicklung von Chlor Palladiumchlorür giebt; die Sauerstoffsäuren vermögen keine Palladisalze zu bilden.

Palladiumoxyduloxyd, $Pd_5O_6 = 4PdO \cdot PdO_2$, erhielt SCHNEIDER (51) beim Schmelzen von Schwefelpalladiumkalium oder -natrium mit Salpeter und Kalihydrat, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Behandeln des Rückstandes

mit Königswasser als hellbraunes glanzloses Pulver, das wie die anderen Oxyde des Palladiums an der Luft seinen Sauerstoff erst in der Glühhitze, leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur aber im Wasserstoffstrome verliert.

Verbindungen mit Schwefel.

Von Sulfiden des Palladiums sind drei bekannt, welche den drei erst beschriebenen Oxyden dieses Metalles entsprechen und die Zusammensetzung Pd_2S, PdS und PdS_2 haben. Das letztere besitzt die Eigenschaften eines Sulfanhydrids und bildet mit basischen Sulfiden Sulfosalze der Formel $M_2S \cdot PdS_2 = M_2PdS_3$.

Palladiumsubsulfür, Pd_2S, wird durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. (gelbem) Palladiumdiammoniumchlorid oder 0·5 Thln. Palladiumsulfür mit 6 Thln. trockner Pottasche oder Soda, 6 Thln. Schwefel nnd 3 Thln. Salmiak während 15—20 Minuten über der Gebläselampe erhalten. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser hinterbleibt neben etwas Kaliumsulfopalladat, das durch Abschlämmen leicht zu entfernen ist, das Palladiumsubsulfür als grauer, schwer zerreiblicher Regulus. Die Verbindung hat ein spec. Gew. von 7·303 bei 15°; sie ist sehr beständig, wird von Säuren gar nicht, von Königswasser nur unbedeutend angegriffen, schmilzt bei Rothglut unzersetzt und verliert selbst über der Gebläselampe nur langsam Schwefel (51).

Palladiumsulfür, Pd_2S. Auf trocknem Wege durch Erhitzen von metallischem Palladium oder auch gewisser Palladoverbindungen mit Schwefel dargestellt, bildet es eine bläulichweisse, metallglänzende, sehr harte Masse von blättrigem Bruche, auf nassem Wege durch Fällen der Lösung eines Palladosalzes mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen, ein fast schwarzes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich nur langsam zu basischem Palladosulfat, im Chlorgase bildet es neben Chlorschwefel Palladiumchlorür (52).

Palladiumsulfid, PdS_2. Die Sulfosalze des Palladiums, am besten Natriumsulfopalladat, liefern beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure diese Verbindung als dunkelschwarzbraunes Pulver:



$$Na_2PdS_3 + 2HCl = 2NaCl + PdS_2 + H_2S.$$

Von Salpetersäure wird es kaum angegriffen, von Königswasser aber leicht und ohne Abscheidung von Schwefel gelöst (53). Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom geht es unter Verlust von Schwefel erst in Palladiumsulfür, dann in das Subsulfür über.

Mit Metallsulfiden bildet das Palladiumsulfid wohl charakterisirte, den Sulfostannaten (s. d. Art. Zinn) analog zusammengesetzte Sulfosalze, in welchen das Palladiumsulfid die Rolle eines Sulfanhydrides spielt.

Natriumsulfopalladat, Schwefelpalladium-Natrium, Na_2PdS_3, entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Thle. Palladodiammoniumchlorid oder ½ Thl. Palladiumsulfür mit 6 Thln. trockner Soda und 6 Thln. Schwefel bei heller Rothgluth. Beim Ausziehen der Masse hinterbleibt ein Gemisch des Salzes mit Natriumsulfat, während Natriumpolysulfide in Lösung gehen. Das in reinem Zustande nicht bekannte Salz bildet braune oder auch röthlich bleigraue, platte Nadeln, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen, aus welcher Lösung durch Salzsäure Palladiumsulfid, PdS_2, gefällt wird.

Silbersulfopalladat, Ag_2PdS_3, wird durch Eintragen des Natriumsulfopalladats in alkoholische Silberlösung als schwarzbraunes Pulver erhalten.

Eine weitere Gruppe von Schwefelpalladiumverbindungen lässt sich auffassen

als Doppelverbindungen von Sulfopalladaten mit Palladiumsulfür oder auch als Salze einer Ortho-Sulfopalladiumsäure $Pd(SH)_4$, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch einwerthige Palladiumatome, die zwei übrigen durch ein anderes Metall ersetzt sind, also einer Säure $H_2\overset{I}{Pd_2}\overset{IV}{Pd}S_4$. Dahin gehören:

Kaliumpalladium-(o-)Sulfopalladat, $K_2Pd_2PdS_4$ oder $Pd_2S \cdot K_2PdS_3$ (53). Dieses Salz wird beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. Palladodiammoniumchlorür (oder 1 Thl. Palladiumsulfür) mit 12 Thln. Pottasche und 12 Thln. Schwefel bei Rothgluth erhalten. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt es im Rückstande in sechsseitigen, metallglänzenden Krystallblättchen von prachtvoll blauvioletter Farbe. Dieselben sind in Wasser unlöslich, beim Behandeln mit Salzsäure werden sie ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff stahlgrau, wobei das Kalium austritt und die Verbindung $H_2Pd_3S_4$ entstehen soll, welche bald in Pd_3S_4 übergeht (54). Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome entsteht neben metallischem Palladium und Schwefelwasserstoff wahrscheinlich K_4PdS_4, das Kaliumorthosulfopalladat.

Silberpalladiumsulfopalladat, $Ag_2Pd_2 \cdot PdS_4$, wird beim Behandeln des Kaliumsalzes mit einer ammoniakalischen Silberlösung in weissgrauen, metallglänzenden Krystallblättern erhalten.

Palladiumselenid, PdSe, entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente beim Erhitzen (Berzelius) als graue, unschmelzbare Masse, die unter gewissen Umständen mit Osmium-Iridium äusserlich grosse Aehnlichkeit zeigt, vielleicht sogar mit diesem isomorph ist (55).

Verbindungen mit den Halogenen.

In seinen Verbindungen mit den Halogenen tritt das Palladium ein-, zwei- und vierwerthig auf, doch ist von Halogenverbindungen des einwerthigen Metalles nur eine bekannt, das

Palladiumsubchlorür, Pd_2Cl_2. Dasselbe bildet sich in geringer Menge beim Erhitzen des Palladiumchlorürs auf Rothgluth als tiefrothbraune, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst und stets noch unzersetztes Chlorür, sowie abgeschiedenes Metall enthält (56).

Palladiumchlorür, $PdCl_2$, Palladochlorid. Beim Auflösen von Palladium in Salzsäure, zweckmässig unter Einleiten von Chlorgas oder mit Zusatz von etwas Salpetersäure, entsteht eine dunkelbraune Lösung dieses Salzes, die (event. nach Austreiben der Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure) bei geeigneter Concentration rothbraune, prismatische Nadeln der Zusammensetzung $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ auskrystallisiren lässt, welche schon bei gelinder Wärme das Wasser verlieren und das wasserfreie Chlorür als schwarzbraune, krystallinische Masse zurücklassen (56, 57). Auch beim Erhitzen von Palladiumsulfür im Chlorstrome bildet sich das Chlorür, zum Theil als Sublimat, zum Theil als granatrothe Krystallmasse (52). Das Palladiumchlorür löst sich in Wasser mit dunkelgelbrother Farbe, welche Lösung beim Eindampfen etwas basisches Salz (Oxychlorid) abscheidet; auf Zusatz von Salzsäure aber löst es sich weit reichlicher und mit dunkelbrauner Farbe. Man kann annehmen, dass diese Lösung Wasserstoffpalladiumchlorür, H_2PdCl_4, enthält, eine in freiem Zustande nicht bekannte Säure, als deren Salze die Doppelverbindungen des Palladiumchlorürs mit Metallchloriden anzusehen sind. Dieselben werden durch Verdampfen der gemischten Lösungen beider Chloride erhalten und sind meist gelbbraun oder broncefarben gefärbt.

Kaliumpalladiumchlorür, K_2PdCl_4 oder $PdCl_2 \cdot 2KCl$. Beim Zusatz von Chlorkaliumlösung zu einer concentrirten Lösung von Palladiumchlorür fällt dieses Salz in goldgelben Nadeln nieder, welche nach JOANNIS (58) aus Prismen des quadratischen Systems bestehen und sich schon in kaltem, weit reichlicher aber in heissem Wasser lösen. Weingeist fällt das Salz aus seiner warm gesättigten wässrigen Lösung in goldgelben Blättchen. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Weingeist oder mit schwefliger Säure schlägt sich metallisches Palladium nieder; erhitzt man das trockne Salz zum Glühen, so erfolgt eine Zersetzung in Palladium und Chlorkalium, allerdings sehr schwierig, selbst auf Zusatz von Oxalsäure (59), sehr leicht und vollständig aber beim Glühen im Wasserstoffstrome.

Natriumpalladiumchlorür, Na_2PdCl_4, ist ein rothes, zerfliessliches, in Weingeist lösliches Salz.

Ammoniumpalladiumchlorür, $(NH_4)_2PdCl_4$, entsteht auf Zusatz von Salmiaklösung zu einer salzsäurehaltigen Lösung von Palladiumchlorür und stellt gelbgrüne oder olivenfarbene Nadeln oder Säulen dar, welche Bronceglanz besitzen und sich leicht in Wasser, nicht aber in starkem Alkohol lösen. Nach KANE (56) enthält das Salz ein Molekül Krystallwasser, nach WILM (60) ist es wasserfrei. Beim Glühen hinterlässt es fein zertheiltes Palladium.

Die Doppelsalze des Palladiumchlorürs mit den Erdkalimetallen sind meist zerfliesslich und in Weingeist löslich. Es sind dargestellt:

Berylliumpalladiumchlorür, $BePdCl_4 \cdot 6H_2O$ (61), auch in Aether leicht löslich.

Magnesiumpalladiumchlorür, $MgPdCl_4$;

Calciumpalladiumchlorür, $CaPdCl_4$;

Baryumpalladiumchlorür, $BaPdCl_4$; dieses letztere luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich (62);

Cadmiumpalladiumchlorür, $CdPdCl_4$, bildet luftbeständige, hellbraune Nadeln, das entsprechende Zinksalz, $ZnPdCl_4$, sehr zerfliessliche, kastanienbraune, nadelige Krystalle.

Aluminiumpalladiumchlorür, $Al_2Pd_2Cl_{10} \cdot 20H_2O = 2PdCl_2 \cdot Al_2Cl_6 \cdot 20H_2O$, krystallisirt in tiefbraunen Säulen, die in feuchter Luft zerfliessen und sich in Weingeist und Aether lösen (61).

Manganpalladiumchlorür, $MnPdCl_4$, bildet braunschwarze, luftbeständige Würfel oder würfelähnliche Rhomboëder;

Nickelpalladiumchlorür, $NiPdCl_4$, grünbraune, ebenfalls luftbeständige Rhomboëder. Es sind ferner noch complicirtere Doppelsalze des Palladiumchlorürs dargestellt, so von GIBBS (63) ein orangegelbes Doppelsalz des Palladiumchlorürs mit Luteokobaltchlorid, $12NH_3 \cdot Co_2Cl_6 \cdot 2PdCl_2$, von CARSTANJEN (64) die entsprechende Purpureokobaltverbindung, $10NH_3 \cdot Co_2Cl_6 \cdot 2PdCl_2$. WILM (60) erhielt einmal auch ein Salz der Zusammensetzung $PdCl_2 \cdot 5NH_4Cl \cdot Hg_2Cl_2$ in schönen, hellbraunen Nadeln.

Palladiumbromür, $PdBr_2$, wird beim Auflösen von Palladium in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure oder auch beim Behandeln des fein zertheilten Metalles mit Brom und Wasser als kastanienbraune Masse erhalten. In reinem Zustande ist die Verbindung nicht bekannt, auch sind die Doppelsalze derselben nur wenig untersucht. VON BONSDORFF (62) hat solche mit den Bromiden des Kaliums, Baryums, Mangans und Zinks dargestellt; das Kaliumpalladiumbromür, K_2PdBr_4 krystallisirt in dicken, rhombischen Krystallen (JOANNIS) (58).

Palladiumjodür, PdJ_2. Beim Versetzen einer Lösung von Palladiumchlorür oder von Palladonitrat mit Jodkalium fällt Palladiumjodür als fast schwarzer Niederschlag, der beim Trocknen an der Luft 1 Mol. Wasser enthält, das er im Vacuum verliert (66). Palladiumjodür löst sich kaum in Wasser, so dass es zur quantitativen Trennung und Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom benützt werden kann, auch nicht in Alkohol und Aether, und nur schwer in Jodwasserstoffsäure, leicht dagegen in Jodkalium zu einer weinrothen Flüssigkeit, aus welcher beim Einengen dunkelrothe, zerfliessliche Krystalle von Kaliumpalladiumjodür (wohl K_2PdJ_4) anschiessen. Beim Erhitzen über 350° zerfällt das Palladiumjodür in Metall und entweichendes Jod, dessen letzte Spuren sich nach BUNSEN jedoch nur durch Glühen im Wasserstoffstrome entfernen lassen.

Palladiumfluorür, PdF_2, fällt nach BERZELIUS auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Lösung von Palladonitrat als brauner, sehr schwer in Wasser und Flusssäure löslicher Niederschlag. Mit Alkalifluoriden vermag das Palladiumfluorür ähnlich wie das Chlorür Doppelsalze zu bilden.

Palladiumcyanide s. d. Handwörterbuch Bd. III, pag. 114, Art. Cyanverbindungen.

Palladiumchlorid, $PdCl_4$. Diese dem Platinchlorid entsprechende Chlorstufe des Palladiums ist nur in Lösung bekannt. Sie entsteht beim Auflösen des Metalles in Königswasser, sowie beim Lösen des Oxydes in concentrirter Salzsäure. Die tiefdunkelbraune Lösung, in welcher man

Wasserstoffpalladiumchlorid, Chlorpalladiumwasserstoffsäure, H_2PdCl_6, annehmen kann, besitzt geringe Beständigkeit und zersetzt sich, namentlich beim Erhitzen, unter Abgabe von Chlor und Bildung von Palladiumchlorür.

Das Palladiumchlorid giebt mit Metallchloriden Doppelsalze, welche den Salzen der Chlorplatinwasserstoffsäure analog zusammengesetzt und mit diesen isomorph sind.

Kaliumpalladiumchlorid, K_2PdCl_6, wird durch Vermischen der Lösungen von Palladiumchlorid und Kaliumchlorid (67) oder durch Behandeln von gelöstem Kaliumpalladiumchlorür mit Chlorgas (68) als ein zinnoberrothes, aus kleinen, regulären Octaëdern bestehendes Pulver vom spec. Gew. 2·738 erhalten. Das Salz ist ziemlich beständig, zeigt aber doch wie das Palladiumchlorid die Neigung, unter Chlorabgabe in die entsprechende Verbindung des Chlorürs überzugehen, so beim Erhitzen, beim Kochen der wässrigen Lösung und beim Behandeln mit Ammoniakflüssigkeit, wobei gleichzeitig Stickstoff entweicht.

Ammoniumpalladiumchlorid, Palladiumsalmiak, $(NH_4)_2PdCl_6$, wird beim Versetzen einer concentrirten Auflösung von Palladiumchlorid, bezw. einer mit Chlorgas (oder starker Salpetersäure) behandelten Lösung von Palladiumchlorür, mit Salmiak als hochrother Niederschlag vom spec. Gew. 2·418 [TOPSOË (67)] erhalten. Wie das Kaliumsalz neigt auch diese Verbindung zur Reduction; so liefert Ammoniak unter starker Stickstoffentwicklung erst Ammoniumpalladiumchlorür, dann Palladodiammin-Palladiumchlorür (H. MÜLLER).

Es sind ferner noch einige wasserhaltige Doppelsalze des Palladiumchlorids dargestellt, welche roth bis braunroth gefärbt sind, an feuchter Luft zerfliessen und bei der Aufbewahrung schon freiwillig Chlor abgeben. So hat WELKOW (69) das Berylliumsalz, $BePdCl_6 \cdot 8H_2O$, TOPSOË (67) die Doppelsalze des Magnesiums $MgPdCl_6 \cdot 6H_2O$, Zinks $ZnPdCl_6 \cdot 6H_2O$ und Nickels $NiPdCl_6 \cdot 6H_2O$ dargestellt, welch' letztere drei isomorph sind und hexagonal krystallisiren.

Dem Palladiumchlorid entsprechende Brom- und Jodverbindungen des Palladiums sind nicht bekannt und wohl auch nicht existenzfähig.

Salze der Sauerstoffsäuren.

Palladocarbonat, $PdCO_3$ (?). Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt auf Zusatz von Natriumcarbonat ein hellgelbes Pulver, das wohl das neutrale Carbonat ist, aber bald unter Verlust von Kohlensäure in eine braune basische Verbindung $9PdO \cdot PdCO_3 + 10H_2O$ übergeht (KANE).

Palladonitrat, $Pd(NO_3)_2$. Aus einer Auflösung von Palladium oder Palladiumoxyd in Salpetersäure krystallisiren beim Concentriren lange, braungelbe, rhombische Prismen, die sehr zerfliesslich sind und wohl Krystallwasser enthalten. Die Lösung derselben scheidet, namentlich beim Verdampfen durch Erhitzen, basische Salze ab und bei 120—130° besteht der Rückstand fast ganz aus Oxydul (FISCHER). Nach KANE (70) hat das braune, basische Salz die Zusammensetzung $3PdO \cdot Pd(NO_3)_2 + 4H_2O$ oder $N_2O(O_8Pd_4) + 4H_2O$.

Kaliumpalladonitrit, $K_2Pd(NO_2)_4 = Pd(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2$, scheidet sich aus concentrirten Lösungen von Palladosalzen auf Zusatz von Kaliumnitrit im Ueberschuss als weisses Pulver ab, aus verdünnten krystallisirt es in gelben Prismen oder Tafeln, welche zwei Mol. Wasser enthalten, dasselbe aber im Vacuum neben Pottasche verlieren. Beim mässigen Erhitzen des Salzes zerfällt dieses in Palladium und Kaliumnitrit (71, 72). Silbernitrat erzeugt in der Lösung des Salzes einen gelben, krystallinischen Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes $Ag_2Pd(NO_2)_4$, das aus heissem Wasser in dunkelgelben Prismen krystallisirt [LANG (72)].

Palladosulfat, $PdSO_4 + 2H_2O$. Beim Auflösen von Palladium in einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure und Eindunsten der erhaltenen Lösung scheidet sich das Palladosulfat in braunen Krystallen ab. Wird die concentrirte Lösung des neutralen Salzes mit Wasser verdünnt oder mit wenig Kalilauge versetzt, so bildet sich ein stark basisches Salz der Zusammensetzung $7PdO \cdot PdSO_4 + 6H_2O$. In dieser geringen Beständigkeit des Sulfates in der Hitze ist es begründet, dass durch Eintrocknen der Auflösung von feinzertheiltem Palladium in Schwefelsäure nicht das neutrale Salz erhalten werden kann, da bei der zur Austreibung der Schwefelsäure erforderlichen Temperatur schon Zerfall eintritt.

Natriumpalladosulfit, $Na_6Pd(SO_3)_4 + 2H_2O = PdSO_3 \cdot 3Na_2SO_3 + 2H_2O$, wird auf Zusatz von schwefliger Säure zu einer Lösung von Palladiumchlorür und Eintropfen von Natronlauge als weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag erhalten.

Sauerstoffsalze des Palladiumoxyds sind, wie schon oben erwähnt, nicht bekannt.

Ammoniakverbindungen des Palladiums, Palladiumbasen.

Das Palladium vermag, gleich dem Platin (s. d. Art. Platinbasen), durch Aufnahme von Ammoniak eigenthümliche Verbindungen zu bilden, welche meist unter der Bezeichnung »Palladiumbasen« zusammengefasst werden. Dieselben werden zweckmässig in zwei Gruppen eingetheilt: die Verbindungen der ersten Gruppe enthalten, der sog. »zweiten REISET'schen Platinbase« analog, zwei Moleküle Ammoniak, jene der zweiten, welche der »ersten REISET'schen Platinbase« entsprechen, gleich dieser vier Moleküle Ammoniak.

Als Radical der ersten Gruppe ist ein Atomcomplex $Pd{<}{NH_3 \atop NH_3}$ anzusehen, der als ein doppeltes Ammonium $NH_4 \cdot NH_4$ aufgefasst werden kann, in welchem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Palladiumatom $\overset{II}{Pd}$ ersetzt sind. Die betr. Verbindungen sind hiernach als Palladodiammoniumverbindungen zu bezeichnen.

Die Verbindungen der zweiten Gruppe lassen sich zurückführen auf ein Radical $Pd{<}{NH_2(NH_4) \atop NH_2(NH_4)}$ und leiten sich dann von denen der ersten Gruppe in der Weise ab, dass je ein Wasserstoffatom in den beiden Ammoniakgruppen des Radikals $Pd(NH_3)_2$ durch die einwerthige Gruppe Ammonium ersetzt wird; da das Radikal mithin aus Ammoniumgruppen besteht, in welchen je ein Wasserstoffatom durch eine Ammoniakgruppe, zwei weitere durch zweiwerthiges Palladium ersetzt sind, so können seine Derivate als Ammoniumpalladodiammoniumverbindungen bezeichnet werden. Nach einer anderen Nomenclatur, die bei den Platinbasen ausführlich erörtert werden soll, werden beide Gruppen auch als Palladosammin-, bezw. Palladodiamminverbindungen unterschieden. Die Palladiumbasen sind von KANE (74), FEHLING (75), FISCHER (76), namentlich aber von HUGO MÜLLER (77) näher untersucht worden.

Palladodiammoniumverbindungen, Palladosammine.

Die Verbindungen dieser Gruppe entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Palladoverbindungen, so z. B. auf das Chlorür und Nitrat, vorausgesetzt dass das Ammoniak nicht in grossem Ueberschusse vorhanden ist. Sie enthalten das zweiwerthige Radical $Pd(NH_3)_2$.

Palladodiammoniumhydroxyd (Palladosammin), $Pd(NH_3 \cdot OH)_2$. Die freie Base wird entweder durch Zerlegung des Chlorids mittelst Silberoxyd oder durch Zersetzen des Sulfates mit Aetzbaryt erhalten.

Es resultirt zunächst eine geruchlose, schwach gelbe Lösung von stark alkalischer Reaction und alkalisch-ätzendem Geschmack. Beim Eindampfen unter Vermeidung höherer Temperatur und bei möglichstem Ausschluss der Luft scheidet sich die trockene Base als eine körnig-krystallinische Masse ab. Sie absorbirt in dieser Form die Kohlensäure viel weniger begierig als in Lösung, so dass sie sich in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren lässt. Erwärmen auf 100° erträgt sie ohne Zersetzung, bei noch höherer Temperatur erfolgt ein oft heftiges Verglimmen. Wasser löst die trockene Base wieder auf, meist unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes von Carbonat der Base; die Lösung zieht sehr rasch Kohlensäure aus der Luft an, macht Ammoniak aus seinen Salzen frei und fällt aus Silber- und Kupfersalzen die betr. Basen, ohne sie, im Ueberschuss zugesetzt, wieder zu lösen. Die wässrige Lösung der Base erleidet selbst beim Kochen nur eine sehr geringe Veränderung unter Abscheidung eines braunen Körpers, die sich nach MÜLLER auf die Anwesenheit von Spuren organischer Stoffe zurückführen lässt; beim Kochen der mit Alkohol versetzten Lösung findet Ausscheidung von metallischem Palladium statt.

Palladodiammoniumchlorid, $Pd(NH_3 \cdot Cl)_2$. Dieses Salz erhält man durch Versetzen einer Lösung von Palladiumchlorür mit Ammoniak im Ueberschuss und Zufügen von Salzsäure in gelben Krystallen. Dieselben sind in Wasser kaum, in Säuren nur schwer und beim Erwärmen löslich, leicht löslich dagegen in Ammoniak, aus welcher Lösung Säuren wieder das unveränderte Salz

fällen. Kalilauge löst zu einer gelben Flüssigkeit, ohne dass, selbst beim Erhitzen, Ammoniak entweicht. Beim trockenen Erhitzen zersetzt sich das Salz und hinterlässt schliesslich metallisches Palladium. Durch sehr anhaltendes Kochen mit Wasser tritt ebenfalls eine Zersetzung ein, unter Bildung eines braunen Körpers, der wohl ein Ammoniakderivat des Palladiumoxyduls ist.

Die Produkte der Einwirkung von Chlorgas auf das in Wasser suspendirte Salz sind je nach der Dauer der Einwirkung verschieden. Zunächst erfolgt Lösung und aus dieser Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak das rothe Chlorid (s. unten) ab; beim Kochen der Lösung mit Kalilauge entweicht Ammoniak und aus der Flüssigkeit scheiden sich beim Einengen Krystalle von Ammonium-Palladiumchlorür aus. Längere Einwirkung von Chlor liefert, unter Auftreten des Geruches nach Chlorstickstoff, Ammonium-Palladiumchlorid, und schliesslich verliert auch dieses sein Ammonium und es bleibt Palladiumchlorid in Lösung.

Rothes Palladodiammoniumchlorid, VAUQUELIN's rothes Salz, $[Pd(NH_3 \cdot Cl)_2]_2$. Fügt man zu einer mässig verdünnten Lösung von Palladiumchlorür in der Kälte Ammoniak in geringem Ueberschuss, so entsteht, wie schon VAUQUELIN beobachtete, ein fleischrother Niederschlag, der die gleiche empirische Zusammensetzung zeigt, wie das gelbe Salz, mit diesem also isomer ist. Wird er in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt, so fällt die gelbe Verbindung aus, während andererseits das gelbe Salz in starker Salzsäure gelöst auf Zusatz von Ammoniak die rothe Verbindung liefert. Beim Erhitzen des trockenen rothen Salzes auf 200° erfolgt ebenfalls dessen Uebergang in das gelbe.

Hinsichtlich der Beziehung der beiden Modificationen zu einander, hat JÖRGENSEN (78) die Ansicht geäussert, dass die rothe Verbindung dem MAGNUS'schen grünen Salze (s. dieses unter Platin) analog zusammengesetzt und daher als Ammoniumpalladodiammoniumchlorid-Palladiumchlorür, $Pd(NH_2 \cdot NH_4Cl)_2 \cdot PdCl_2$, aufzufassen ist, wodurch die empirische Formel die doppelte jener des gelben Salzes wird, so dass das rothe Salz als Polymeres des gelben erscheint. (Vergl. unter Ammoniumpalladodiammoniumchlorid.)

Palladodiammoniumbromid, $Pd(NH_3Br)_2$, bildet sich aus der Lösung des Palladiumbromürs unter gleichen Umständen wie das Chlorid und stellt gleich diesem einen gelben krystallinischen Niederschlag dar. Auch die entsprechende rothe Verbindung $Pd(NH_2NH_4Br)_2 \cdot PdBr_2$ ist bekannt; beide Salze gehen unter gleichen Bedingungen wie die Chloride in einander über.

Palladodiammoniumjodid, $Pd(NH_3J)_2$, fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu einer Lösung von Palladiumjodür in Ammoniak als rothgelber Niederschlag, der sich beim Liegen in feuchtem Zustande nach einiger Zeit in eine rothe Krystallmasse der gleichen Zusammensetzung verwandelt.

Palladodiammoniumfluorid, $Pd(NH_3F)_2$ (?), ist in festem Zustande noch nicht erhalten worden, aber wohl in der gelben Lösung vorhanden, welche auf Zusatz von Palladodiammoniumchlorid zu einer Lösung von Fluorsilber unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlorsilber entsteht.

Ueber Palladodiammoniumcyanid, $Pd(NH_3Cy)_2$, vergl. dieses Handwörterbuch Bd. III, pag. 114.

Salze der Sauerstoffsäuren.

Palladodiammoniumcarbonat, $Pd(NH_3)_2CO_3$. Die Lösung der freien Base zieht, wie schon oben erwähnt, begierig Kohlensäure aus der Luft an und

verwandelt sich schliesslich in eine krystallinische Masse. In schön goldgelben Octaëdern oder auch zuweilen in glimmerähnlichen Schüppchen der gleichen Farbe wird das Salz erhalten, wenn das Chlorid mit Silbercarbonat oder das Sulfat mit Baryumcarbonat in geringem Ueberschuss digerirt und das Filtrat eingedampft wird. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht zu einer stark alkalischen Flüssigkeit löslich, die nach Art der Alkalicarbonate aus Lösungen von Metallsalzen, wie Calcium-, Baryum-, Silber-, Kupfer- und Eisensalzen, die betreffenden Carbonate fällt.

Palladodiammoniumnitrat, $Pd(NH_3NO_3)_2$. Die durch doppelte Umsetzung des Chlorides mit Silbernitrat erhaltene gelbe Lösung des Salzes ist sehr unbeständig; beim Erhitzen des Verdampfungsrückstandes tritt Zersetzung unter Explosion ein.

Palladodiammoniumnitrit, $Pd(NH_3NO_2)_2$, wird beim Behandeln von Palladodiammoniumchlorid mit Silbernitrit und Verdunsten der Lösung in gelben Krystallschuppen erhalten (72).

Palladodiammoniumsulfat, $Pd(NH_3)_2SO_4$, kann durch Sättigen der freien Base mit Schwefelsäure oder durch Behandeln des Chlorids mit einer Lösung von Silbersulfat dargestellt werden. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Sulfat in kleinen orangegelben Octaëdern ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, aus welcher Lösung Chloride, z. B. Salmiak, das gelbe Palladodiammoniumchlorid fällen. Das trockene Salz ist bei 150° noch beständig, zersetzt sich aber bei 300° plötzlich mit grosser Heftigkeit unter Zurücklassung von metallischem Palladium.

Palladodiammoniumsulfit, $Pd(NH_3)_2SO_3$. Dieses Salz wird durch Sättigen einer Lösung der freien Base mit schwefliger Säure und Verdampfen der Lösung bei gelinder Wärme erhalten. Es bildet sich ferner beim Auflösen des Chlorids in schwefliger Säure und Eindampfen der braungelben Lösung: auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit bei geeigneter Concentration der grösste Theil des Sulfites ab. Wird dagegen die wässrige Lösung für sich weiter concentrirt, so krystallisiren neben dunkelorangegelben Octaëdern des Salzes noch grüngelbe, dünne Blättchen von Ammoniumpalladiumchlorür aus. In ähnlicher Weise wirken auch die meisten anderen Sauerstoffsäuren auf das Chlorid ein.

Das Sulfit ist in Wasser leicht löslich, lässt sich bei 100° unzersetzt trocknen, zerfällt aber in höherer Temperatur mit ziemlicher Heftigkeit.

Ammoniumpalladodiammoniumverbindungen, Palladodiammine.

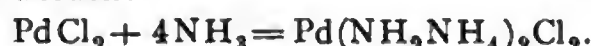
Die Auffassung des Radicals Ammoniumpalladodiammonium als eines Ammoniumsubstitutionsproduktes des Palladodiammoniums macht die Entstehung dieser Verbindungen bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Palladoverbindungen und auf die Salze der vorigen Reihe leicht verständlich. Sie leiten sich von dem zweiwerthigen Radicale Ammoniumpalladodiammonium $Pd<^{NH_2 \cdot NH_4}_{NH_2 \cdot NH_4}$ ab, in welchem zwei Wasserstoffatome des Palladodiammoniums $Pd<^{NH_3}_{NH_3}$ durch zwei Ammoniumgruppen NH_4 ersetzt sind. Nach einer anderen, bei den Platinbasen näher zu besprechenden Auffassung wird das Radical derselben auch als $Pd<^{NH_3 - NH_3}_{NH_3 - NH_3}$ angesehen und die hierher gehörenden Verbindungen als Palladodiammine bezeichnet.

Ammoniumpalladodiammoniumhydroxyd, $Pd(NH_2NH_4)_2(OH)_2$. Die freie Base wird durch Zersetzen ihres Sulfates mit Barythydrat und Verdunsten der blassgelben Lösung als krystallinische Masse erhalten. Die geruchlose Lösung derselben reagirt stark alkalisch und fällt aus vielen Metallsalzlösungen die betr. Hydroxyde, so bei den Kupfer-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Aluminiumsalzen, während Silberlösungen nicht gefällt werden; aus Salmiaklösung macht sie beim Sieden Ammoniak frei. Durch längeres Kochen wird sie, namentlich in Berührung mit organischen Stoffen, ebenso wie die Lösung des Palladodiammoniumhydroxyds leicht zersetzt und absorbirt gleich dieser Kohlensäure aus der Luft, jedoch weniger begierig. Wird die Base mit einer Säure genau gesättigt, so entsteht das Salz der betreffenden Säure, ein Ueberschuss von Säure aber, namentlich der Halogenwasserstoffsäuren, bewirkt eine Spaltung in Palladodiammonium- und in Ammoniumsalz:



$$Pd(NH_2NH_4)_2(OH)_2 + 4HCl = Pd(NH_3)_2Cl_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O.$$

Die Salze dieser Base werden auch durch Versetzen von Palladiumoxydulsalzen oder von Palladodiammoniumsalzen mit überschüssigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung erhalten, wasserfrei auch durch Behandeln des Palladiumchlorürs oder -Jodürs mit trockenem Ammoniakgas, von welchem 4 Mol. mit Begierde aufgenommen werden:



$$PdCl_2 + 4NH_3 = Pd(NH_2NH_4)_2Cl_2.$$

Ammoniumpalladodiammoniumchlorid, $Pd(NH_2NH_4)_2Cl_2 + H_2O$. Verdunstet man die Lösung des gelben Palladodiammoniumchlorids bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Ammoniak, so krystallisirt dieses Salz in grossen, farblosen, monoklinen Prismen, die bei 120° unter Verlust des Krystallwassers und zweier Moleküle Ammoniak wieder in das gelbe Chlorid übergehen; ebenso fällt gelbes Chlorid aus der Lösung des Salzes auf Zusatz einer Säure.

Ammoniumpalladodiammoniumchlorid-Palladiumchlorür, VAUQUELIN's rothes Salz, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2Cl_2 \cdot PdCl_2$, entsteht als fleischrother Niederschlag beim Zufügen von Palladiumchlorür zu einer Lösung des vorgenannten Salzes oder auch beim Versetzen einer Lösung von Palladiumchlorür mit wenig überschüssigem Ammoniak. Ueber das Verhalten des Körpers s. ob. unter Palladodiammoniumchlorid. Durch Einwirkung von Kalilauge entstehen sauerstoffhaltige basische Verbindungen. (KANE, FEHLING).

Ammoniumpalladodiammoniumchlorid-Palladiumchlorid $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2Cl_2 \cdot PdCl_4$, wird durch Behandeln des vorgenannten Salzes mit Königswasser und Salmiak (68) oder auch des gelben Salzes mit Chlor (DEVILLE) als röthlich schwarzer Niederschlag erhalten, der in Wasser nur wenig löslich ist.

Ammoniumpalladodiammoniumbromid, $Pd(NH_2NH_4)_2Br_2$, lässt sich aus Palladiumbromür oder Palladodiammoniumbromid analog wie das entsprechende Chlorid erhalten und stellt grosse, fast farblose, tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems dar. Es bildet unter analogen Verhältnissen wie die Chlorverbindung mit Palladiumbromür eine rothe Doppelverbindung $Pd(NH_2NH_4)_2Br_2 \cdot PdBr_2$.

Ammoniumpalladodiammoniumjodid, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2J_2$, stellt farblose Krystalle dar, die aber bald unter Abgabe von Ammoniak gelb werden. Es wird analog der Chlor- und Bromverbindung erhalten, wenn Palladiumjodür oder Palladodiammoniumjodid mit Ammoniak übersättigt und die Lösungen bei steter Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak verdunstet werden. Trockenes Palladiumjodür absorbirt lebhaft 4 Mol. Ammoniak, wobei ebenfalls dieses Salz entsteht.

Ammoniumpalladodiammoniumfluorid, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2F_2$ (?), wird in farblosen Krystallen erhalten, wenn die beim Zersetzen von Fluorsilber mit Palladodiammoniumchlorid erhaltene farblose Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak eingedunstet wird. Es greift selbst im trockenen Zustande Glas an, ist leicht in Wasser löslich und wird durch Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Wärme sofort unter Fällung der entspr. Palladodiammoniumsalze zersetzt.

Ammoniumpalladodiammoniumsiliciumfluorid, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2SiF_6$ (?). Dieses Salz fällt beim Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zur Lösung eines Palladodiammoniumsalzes in farblosen perlglänzenden Krystallschuppen nieder, die nur schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich sind. Salzsäure fällt aus dieser Lösung in der Wärme gelbes Palladodiammoniumchlorid.

Salze der Sauerstoffsäuren.

Ammoniumpalladodiammoniumcarbonat, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2CO_3$ (?). Die Lösung der freien Base zieht an der Luft allmählich Kohlensäure an und trocknet zu einer Salzrinde ein. Reiner wird das Carbonat durch Umsetzung des Chlorids mit Silbercarbonat oder des Sulfates mit Baryumcarbonat erhalten und stellt dann glänzende prismatische Krystalle dar, die beim Erhitzen wenige Grade über 100° gelb werden. Die Lösung des cyansauren Palladodiammoniumoxydes zersetzt sich beim Verdampfen freiwillig in das Carbonat des Ammoniumpalladodiammoniums:



$$Pd(NH_3)_2(CNO)_2 + 3H_2O = Pd(NH_2NH_4)_2CO_3 + CO_2.$$

Die wässrige Lösung des Carbonates reagirt stark alkalisch und fällt Lösungen von Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle.

Ammoniumpalladodiammoniumnitrat, $Pd(NH_2 \cdot NH_4)_2(NO_3)_2$, wird beim Verdunsten einer Lösung von saurem Palladonitrat in überschüssigem Ammoniak in farblosen, glänzenden Säulen oder Tafeln erhalten (Fischer, Kane), die beim Erhitzen schmelzen und sich mit glänzender Lichtentwickelung unter schwacher Verpuffung zersetzen.

Ammoniumpalladodiammoniumnitrit-Palladonitrit, $Pd(NH_2NH_4)_2(NO_2)_2 \cdot Pd(NO_2)_2$, entsteht auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer concentrirten Lösung von Palladokaliumnitrit und bildet feine gelbweisse oder lange strohgelbe Nadeln. Das einfache Nitrit der Base scheint nicht existenzfähig zu sein (Lang).

Ammoniumpalladodiammoniumsulfat, $Pd(NH_2NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$. Durch Zersetzung einer Lösung von Palladosulfat in überschüssigem Ammoniak und Eindunsten der Lösung wird dieses Salz in farblosen prismatischen Krystallen erhalten, die leicht in Wasser löslich sind, aus welcher Lösung Salzsäure gelbes Palladodiammoniumchlorid fällt.

Ammoniumpalladodiammoniumsulfit, $Pd(NH_2NH_4)_2SO_3$, kann sowohl durch Sättigen der freien Base mit schwefliger Säure, als auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Palladodiammoniumsulfit erhalten werden; es stellt kleine farblose prismatische Krystalle dar, die in Wasser schwer löslich sind und sich erst bei 200° unter Gelbfärbung zersetzen.

Durch Einwirkung substituirter Ammoniake, wie Methyl- und Aethylamin, Anilin, auf Palladosalze entstehen Verbindungen, welche den Ammoniakbasen des Palladiums analog zusammengesetzt sind. So bildet Aethylamin mit Palladiumchlorür die Verbindung $Pd(NH_2 \cdot C_2H_5)_2Cl_2$, Aethylpalladodiammonium-

chlorid, Anilin das entsprechende phenylirte Salz Phenylpalladodiammoniumchlorid, $Pd(NH_2 \cdot C_6H_5)_2Cl_2$.

Phosphor- und Arsenbasen des Palladiums.

Lässt man statt des Ammoniaks die Phosphor- und Arsenverbindungen des Aethyls, also Triaethylphosphin und Triaethylarsin auf Palladiumchlorür einwirken, so entstehen den Stickstoffbasen analog zusammengesetzte Körper, so das Palladotriaethylphosphinchlorid (79), $Pd[P(C_2H_5)_3]_2Cl_2$, und die entsprechende Arsenverbindung (80), $Pd[As(C_2H_5)_3]_2Cl_2$; erstere in Wasser unlöslich gelb, letztere in orangegelben schönen Prismen krystallisirt zu erhalten und isomorph mit der Phosphorverbindung.

Legirungen des Palladiums.

Die Legirungen des Palladiums haben, abgesehen von den schon oben bei der Verwendung des Metalls besprochenen, nur untergeordnete Bedeutung. Das Palladium lässt sich mit Arsen und Antimon vereinigen (Fischer); auch mit Wismuth bildet es eine Legirung, die bei gleichen Teilen beider Elemente stahlgrau ist und ein spec. Gew. von 12·587 besitzt. Baryum legirt sich gleichfalls mit Palladium; Blei vereinigt sich mit dem gleichen Gewichte Palladium unter Feuererscheinung und nach Entfernung des Bleiüberschusses hinterbleibt eine Verbindung Pd_2Pb als stahlgraues Pulver vom spec. Gew. 11·255 (81). Zink löst das Palladium ohne sich mit ihm zu legiren, Zinn bildet zu gleichen Theilen eine grauweisse, spröde Legirung vom spec. Gew. 8·175, unter gewissen Bedingungen auch eine Verbindung Pd_3Sn_2 (82). Nickel und Palladium vereinigen sich, zu gleichen Teilen vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, zu einer ungemein glänzenden, sehr dehnbaren Legirung vom spec. Gew. 11·22 (83). Kupfer und Palladium geben zu gleichen Theilen eine Legirung vom spec. Gew. 10·392 (Chenevix), die sehr politurfähig und ziemlich leicht schmelzbar ist (Clarke); bei 4 Thln. Kupfer auf 1 Thl. Palladium ist sie weiss gefärbt. Das Palladiumamalgam Hg_2Pd ist grau und knetbar, die Silberlegirung aus 34 Thln. Silber und 66 Thln. Platin hat das spec. Gew. 11·45. Palladium und Gold bilden zu gleichen Theilen eine eisengraue Legirung vom spec. Gew. 11·079, mit 6 Thln. Gold wird dieselbe fast rein weiss. Das Oropudre (s. pag. 428) besteht nach Berzelius aus 85·98 Thln. Gold auf 9·58 Thle. Palladium und 4·17 Thle. Silber; eine Verbindung Au_6Pd, 91·06 Thle. Gold auf 8·21 Thle. Palladium vom spec. Gew. 15·73 findet sich in Taguaril bei Subara in Brasilien [Seamon (84)]. Gleiche Theile Platin und Palladium vereinigen sich zu einer grauen, harten Legirung vom spec. Gew. 15·141; 76·03 Thle. Palladium auf 23·97 Thle. Platin zu einer solchen vom spec. Gew. 12·64 (83).

Analytisches Verhalten.

1. Qualitative Reaktionen. Das analytische Verhalten des Palladiums wird hauptsächlich durch die Eigenschaften der Palladosalze (Palladiumoxydulverbindungen) bedingt, da diese die beständigsten sind und die Verbindungen der übrigen Oxydationsstufen leicht in solche übergeführt werden können.

Dieselben zeigen folgende Reactionen:

Die ätzenden fixen Alkalien fällen aus den Lösungen der Palladosalze zunächst basische Salze, die sich beim Kochen in das braune Oxydulhydrat verwandeln, das unter gewissen Bedingungen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist, beim Kochen aber sich wieder ausscheidet (85). Die Carbonate

des Kaliums und Natriums fällen basisches Carbonat, das beim Kochen ebenfalls in Palladiumhydroxydul übergeht. Ammoniak und Ammoniumcarbonat entfärben die braunen Palladosalzlösungen unter Bildung farbloser löslicher Doppelverbindungen. Die ammoniakalische Lösung des Chlorürs wird durch Salzsäure gelb gefällt (Palladodiammoniumchlorid; s. o. unter Palladiumbasen).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen dunkelbraunes Palladiumsulfür, löslich in concentrirter Salzsäure und Königswasser, unlöslich in Schwefelammonium. Das Palladium wird von allen Platinmetallen am leichtesten und vollständigsten als Sulfür gefällt. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Palladosalze gegen Jodide und Cyanide.

Jodkalium fällt schwarzes Palladiumjodür, PdJ_2, löslich im Ueberschuss; dieses Salz ist namentlich für die quantitative Trennung und Bestimmung des Jods von Wichtigkeit (s. Jod, dieses Handwörterbuch, Bd. V., pag. 363).

Cyanquecksilber, ebenso Cyankalium fällen gelblich weisses Palladiumcyanür, $PdCy_2$, in Salzsäure und Ammoniak löslich. Diese Reaction ist sehr charakteristisch und für die Trennung des Palladiums von anderen Metallen sehr wichtig.

Silbernitrat fällt die Lösung des Chlorürs weissgelblich (Claus).

Quecksilberoxydulnitrat schwarzgrau (Claus). Bleiacetat bewirkt einen gelblichen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag (Claus).

Zinnchlorür fällt neutrale Lösungen braun; dieser Niederschlag ist in Salzsäure mit grüner Farbe löslich, daher die salzsaure Lösung des Palladiumchlorürs durch das Reagens grün gefärbt wird.

Durch die positiveren Metalle, wie Zink, Eisen u. a. m., und ebenso durch reducirende Substanzen, wie Ferrosulfat, schweflige Säure, Weingeist und Ameisensäure in der Wärme, wird das Palladium aus seinen Lösungen als Metall niedergeschlagen, ebenso durch den electrischen Strom. Viele Palladiumverbindungen, namentlich das Cyanid, Jodid und das Palladodiammoniumchlorid, hinterlassen beim Erhitzen metallisches Palladium; leichter vollzieht sich die Reduction im Wasserstoffstrome. Auch aus Lösungen wird das Palladium durch reducirende Gase, wie Wasserstoff, Grubengas, Aethylen und Kohlenoxyd gefällt (86).

Durch Ausfällen mittelst Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung lässt sich das Palladium von den Metallen der Eisengruppe trennen, durch Fällung mit Quecksilbercyanid von fast allen anderen Metallen, ausgenommen namentlich das Kupfer. Letzteres kann entweder zuerst durch Kaliumrhodanid und schweflige Säure entfernt werden (87), oder es wird nach den oben (pag. 429 u. f.) angegebenen Methoden getrennt.

Von Palladiverbindungen kommt fast nur das Chlorid $PdCl_4$ in Frage; seine Lösung giebt mit Chlorkalium oder Chlorammonium rothe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Niederschläge der betreffenden Doppelsalze, beim Kochen geht es in Palladiumchlorür über.

2. Quantitative Bestimmung. Dieselbe geschieht in letzter Linie immer als Metall. Die leichter reducirbaren Verbindungen werden durch einfaches Glühen oder besser durch Erhitzen im Wasserstoffstrome reducirt, etwa vorhandene lösliche Salze von dem zurückbleibenden Metalle durch Ausziehen mit Wasser getrennt. Das schwer zu zersetzende Sulfür wird durch Rösten oxydirt, in Salzsäure oder Königswasser gelöst und dann durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanür gefällt.

Zum Zwecke der Trennung von anderen Metallen wird das Palladium eben-

falls meist als Palladiumcyanür ausgefällt. Die Lösung wird, wenn sie salzsauer sein sollte, mit Natriumcarbonat fast neutralisirt (freie Salpetersäure und Schwefelsäure hindern die Trennung nicht) und mit einer Lösung von Quecksilbercyanid versetzt. Man erwärmt, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, wäscht den Niederschlag durch Decantiren und glüht nach dem Trocknen stark, schliesslich im Wasserstoffstrome. Wenn reducirende Substanzen, wie Alkohol, in der Lösung zugegen waren, so kann der Niederschlag auch Platin und Gold enthalten. In diesem Falle wird das reducirte Metall in Königswasser gelöst und die Fällung mit Quecksilbercyanid wiederholt. Aus der Lösung des Nitrates und Sulfates kann man das Palladium auch durch Jodwasserstoffsäure (Kaliumjodid würde, im Ueberschuss zugesetzt, lösend wirken) als Palladiumjodür ausfällen und dieses durch Glühen in Metall überführen. In selteneren Fällen, namentlich zur Trennung vom Kupfer, wird die Unlöslichkeit des Kaliumpalladiumchlorids, K_2PdCl_6, in Weingeist zur Trennung angewendet, indem die Sulfide der betreffenden Metalle in Königswasser gelöst werden, mit Kaliumchlorid zur Trockne verdampft und das Kupferchlorid mit Alkohol vom spec. Gew. 0·83 aus der rückständigen Masse ausgezogen wird; durch Glühen des Rückstandes im Wasserstoffstrome und Auswaschen mit Wasser wird das Palladium bestimmt. Auch die Reducirbarkeit des Palladiums aus den Lösungen seiner Salze durch Erwärmen mit ameisensaurem Kalium giebt ein Mittel zur Trennung von Kupfer und anderen unedlen Metallen an die Hand. Zur Trennung des Palladiums von Blei, Kupfer und Wismuth kann man auch die Sulfide der betreffenden Metalle mit Kaliumsulfocarbonat behandeln; Palladiumsulfid wird gelöst. Etwa vorhandenes Quecksilber wird gleichfalls gelöst, aber durch Kohlensäure aus der Lösung gefällt, Palladium nicht (88).

Ueber die Trennung des Palladiums von den übrigen Platinmetallen vergl. auch den Artikel Platin. KARL SEUBERT.

Pflanzenstoffe *) (1, 2). Alle Pflanzen bestehen aus Wasser, aus verbrennlichen oder organischen und aus unverbrennlichen oder mineralischen Stoffen, welche letzteren nach der Verbrennung als Asche zurückbleiben.

*) 1) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe. II. Aufl. 2) EBERMAYER, Chemie der Pflanzen 1882. 2a) A. B. FRANK, Lehrb. d. Pflanzenphys. mit besond. Berücksichtigung d. Kulturpflanzen. Berlin 1890. 3) MEIN, Ann. Chem. 8, pag. 61; RIGHINI, Journ. chim. méd. 19, pag. 383; LUCK, Ann. Chem. 54, pag. 112; 78, pag. 87; KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 108, pag. 129. 4) v. PLANTA, Ann. Chem. 155, pag. 145. 5) ZANON, Ann. Chem. 58, pag. 21. 6) WALZ, Jahrb. prakt. Pharm. 24, pag. 100 u. 242; 27, pag. 1. 7) WITTSTEIN, Vierteljschr. prakt. Pharm. 4, pag. 41. 8) FLEURY, Journ. Pharm. Chim. 1870 u. 73, pag. 261. 9) cf. MARTIUS, Repert. Pharm. 91, pag. 92; MASING, Arch. Pharm. (5) 6, pag. 111; STAHLSCHMIDT, Ann. Chem. 187, pag. 177. 10) KALLEN, Ber. 1875, pag. 1506 u. 1876, pag. 154. 11) BURI, Repert. Pharm. 25, pag. 193. 12) FLÜCKIGER, Repert. Pharm. (3) 24, pag. 221. 13) O. HESSE, Ann. Chem. 192, pag. 179. 14) CIAMICIAN, Ber. 1878, pag. 1344. 15) PATERNO u. OGLIALORA, Ber. 10, pag. 83; 12, pag. 685 u. 1698; Gazz. chim. ital. 9, pag. 57 u. 119; 11, pag. 36. 16) FEHLING, Ann. Chem. 38, pag. 278. 17) LÖWIG u. WEIDMANN, Ann. Chem. 32, pag. 276. 18) HEYER, CRELL's Chem. Journ. 2, pag. 102. 19) SCHWARZ, Mag. Pharm. 10, pag. 193; 19, pag. 168. 20) O. L. ERDMANN, Journ. pr. Chem, 75, pag. 209. 21) DOBRASCHINSKY, Journ. Pharm. (4) 1, pag. 319. 22) OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. 1878, pag. 172. 23) LAURENT, Ann. chim. Phys. (2) 66, pag. 314. 24) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 10, pag. 199. 25) BAUP, Ann. Chem. 80, pag. 312. 26) LEBOURDAIS, Ann. Chim. Phys. (3) 24, pag. 63. Ann. Chem. 67, pag. 251. 27) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 13, pag. 175; 15, pag. 329.

Ein Hauptbestandtheil der Pflanze — sowohl quantitativ als auch unentbehrlich als Lösungsmittel, wie als Sauerstoff und Wasserstoff lieferndes Material, — und in allen Geweben zu finden, ist das Wasser; seine Menge beträgt bei krautartigen Pflanzen 60—80§, bei Wasserpflanzen etc. oft 95§.

Unter den organischen Bestandtheilen giebt es solche, die allgemein verbreitet sind und in allen Pflanzen vorkommen, wie Holzfaser, Zellstoff, Stärkemehl, Zucker, Gummi, Fett, Säuren, Harze, Eiweissstoffe etc., und andere, die nur vereinzelt in gewissen Pflanzen auftreten, oft aber charakteristische Bestandtheile gewisser Organe bilden.

Die Elemente, welche die Pflanzenstoffe zusammensetzen, sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen als wesentliche und ausserdem Brom, Jod, Fluor, Silicium, Aluminium, Kupfer, Mangan, Lithium, Baryum, Zink, Strontium etc. Vor allem sind es die Verhältnisse des Wassers, der Kohlensäure, des Ammoniaks, der Salpetersäure, des Sauerstoffs und einiger Salze, welche das Gedeihen der Pflanze bedingen.

Im Gegensatze zu dem thierischen Organismus ist der Pflanzenkörper zu seinem Bau und seiner Erhaltung lediglich auf die anorganische Natur angewiesen, deren Gaben zu den wichtigsten organischen Verbindungen zu verarbeiten, die geheimnissvolle Thätigkeit der Pflanzenzelle ausmacht.

Die vegetabilische Zelle bildet ein ringsum geschlossenes, meist rundes oder ovales, auch wohl durch verschiedenartigen Druck polyedrisch gewordenes Bläschen, das von einer »Zellhaut« umschlossen und mit zahlreichen Fetttröpfchen untermengtem »Protoplasma« gefüllt ist. An den Stellen, an welchen dasselbe mit der Zellhaut in Berührung tritt, bildet es stets eine Hautschicht, den »Primordialschlauch«. In dem Protoplasma eingebettet liegt der »Zellkern,« der bei vorgeschrittenem Wachsthum verschwindet und dem »Zellsafte,« einer wässrigen Flüssigkeit, welche die gelösten Bestandtheile, Stärke, Krystalle, Fette, Farbstoffe enthält, Platz macht.

Das Protoplasma, der eigentliche Leib der Pflanzenzelle, an welches sich die wichtigsten Lebensvorgänge der Pflanze überhaupt knüpfen, ist eine schmierige,

28) PAVESI, Journ. Chem. Min. 1839, pag. 584. 29) LISZT, Ann. Chem. 69, pag. 125. 30) R. SCHWARZ, Ann. Chem. 80, pag. 334. 31) cf. VIELGUTH, Virtelj. prakt. Pharm. 5, pag. 193. 32) SCHNEDERMANN u. WINCKLER, Ann. Chem. 77, pag. 169. 33) WINCKLER, Repert. Pharm. 77, pag. 169. 34) GEYGER, Ann. Chem. 110, pag. 359. 35) ZEYER, Viertelj. prakt. Pharm. 10, pag. 511. 36) LEFRANC, Journ. Pharm. (4) 10, pag. 324; Compt. rend. 76, pag. 438. 37) PATERNO u. OGLIALORA, Ber. 10, pag. 1100. 38) ANDERSON, Journ. chem. soc. 1876 (2), pag. 582. 39) STENHOUSE u. GROVES, Ann. Chem. 203, pag. 302. 40) DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 17, pag. 334. 41) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 17, pag. 647 u. 1831. 42) VÖLCKER, Ann. Chem. 64, pag. 342. 43) GOLDSCHMIDT, Jahresber. 1876, pag. 579. 44) STRECKER, Ann. Chem. 64, pag. 346. 45) HAUSKNECHT, Ann. Chem. 143, pag. 41. 46) HESS, Ann. Chem. 29, pag. 135. 47) KRAUT, GMELIN's Handb. 7, pag. 1810. 48) WILESCHINSKY, Ber. 9, pag. 1442 u. 1810. 49) HAUSMANN, Ann. Chem. 182, pag. 368, 50) MASSON, Sillim. amer. Journ. 20, pag. 282. 51) LOWITZ, CRELL's Ann. 1788. 2, pag. 312. 52) PATERNO und SPICA, Ber. 11, pag. 173. 53) WIGMANN, Ber. 11, pag. 55. 54) KOSMANN, Journ. Pharm. (2) 26, pag. 107. 55) PECKOLT, Arch. Pharm. (2) 107, pag. 285 u. 14. 56) ROCHLEDER, Ann. 63, pag. 202. 57) CHEVREUL u. E. KOPP, Ber. 6, pag. 447. 58) LIEBERMANN u. BURG, Ber. 9, pag. 1885. 59) BENEDICT, Ann. Chem. 178, pag. 100. 60) WIEDEMANN, Dissert. Würzburg 1883. 61) PERKIN u. HUMMEL, Ber. 15, pag. 2343. 62) N. Jahrb

farblos durchsichtige Masse, stets wasserhaltig, öfter Fetttröpfchen, Krystalle von kohlensaurem Kalke, Stärkekörnchen enthaltend. Das Protoplasma besteht aus organischen und anorganischen Substanzen; unter den ersteren nehmen die Eiweissstoffe und deren Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte die wichtigste Stelle ein. Aether entzieht dem Protoplasma Paracholesterin (22 %), Fettsäuren (3 %), Lecithin, Spuren von Glycerin und Harze; ferner sind Kohlehydrate, diastatische, fettemulsirende, invertirende Fermente, ausserdem Plastin, ein fibrinähnlicher Eiweisskörper, Myosin, Guanin, Sarkin, Xanthin, Ammoncarbonat, Buttersäure und Ameisensäure darin enthalten.

Bestimmte Theile des Plasmas nehmen krystallähnliche Formen an, Würfel, Tetraëder etc.; man nennt dieselben »Krystalloide.« In dem Plasma fettreicher Samen finden sich zudem »Aleuron«- oder »-Proteïnkörner,« die entweder homogen sind, oder ihrerseits wieder rundliche, traubenförmige Bildungen, »Globoide,« einschliessen, die meist aus einer Verbindung von Kalk, Magnesia mit Phosphorsäure, selten aus Kalkoxalat bestehen.

Das Protoplasma wird durch Alkohol, Glycerin, Zuckerlösung, sowie durch Erwärmen auf 50—60° coagulirt; es wird durch Jod braun, durch Schwefelsäure rosenroth gefärbt und durch verdünnte Kalilauge gelöst.

Aus derselben Substanz wie das Plasma ist auch der Zellkern gebildet, der öfters noch kleinere Körnchen »Nucleoli« enthält.

Die jugendliche Zellhaut, ein sehr dünnes, zartes, elastisches, diffundirendes Häutchen, besteht aus reiner Cellulose; färbt sich mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorjodzinklösung blau und wird durch concentrirte Schwefelsäure und durch Kupferoxyammoniak gelöst. Eine theilweise Ausnahme bildet die Pilzcellulose, die durch Jod und Schwefelsäure nicht gefärbt wird.

In späteren Stadien, bei der Cuticularisirung, Verkorkung, ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zellhaut: Jod und Schwefelsäure färben nicht mehr blau; Schwefelsäure und Kupferoxydammoniak wirken nicht mehr lösend; nur concentrirte Kalilauge und das SCHULTZE'sche Reagens (Salpetersäure + Kaliumchlorat) lösen noch.

Pharm. 9, pag. 65 u. 217; 16, pag. 8. 63) E. CAVENTOU, Journ. Pharm (3) 16, pag. 355 u. 33, pag. 123. 64) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem. 85, pag. 284 u. 102, pag. 16. 65) O. HESSE, Ber. 13, 1816. 66) KATZUJAMA, Arch. Pharm. (3) 13, pag. 334. 67) MARTIUS, Studien über Hanf. Erlangen 1855. 68) THRESH, Pharm. Journ. (3) 8, pag. 187. 69) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem. 100, pag. 346. 70) PELLETIER, Bull. Pharm. 4, pag. 52. 71) HESSE, Ann. Chem. 137, pag. 241. 72) STAEDELER, Ann. Chem. 63, pag. 137. 73) DUFOUR, Ann. Chem. 48, pag. 283; DÖBEREINER, SCHWEIGGER's Journ. 26, pag. 266; KASTNER, Ann. Chem. 12, pag. 246. 74) SCHLIEPER, Ann. Chem. 58, pag. 357. 75) MALIN, Ann. Chem. 136, pag. 115. 76) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (2), 53, pag. 169. 77) LODIBERT, Journ. Pharm. 11, pag. 101. 78) MYLIUS, Journ. prakt. Chem. 22, pag. 105. 79) HJELT, Ber. 13, pag. 800. 80) MYLIUS, Arch. Pharm. 203, pag. 392. 81) HUSEMANN-HILGER, II, pag. 1107. 82) SVANBERG, POGG. Ann. 39, pag. 169. 83) NEUBAUER, Ann. Chem. 96, pag. 337. 84) KRAUT u. v. DELDEN, Ann. Chem. 128, pag. 285. 85) LÖWE, Journ. prakt. Chem. 105, pag. 35 u. 75. 86) DRAGENDORFF u. KUBLY, Viertelj. prakt. Chem. 16, pag. 96. 87) WALTER, Ann. Chem. 39, pag. 249 und 48, pag. 35. 88) KAWALIER, Wien. Akad. Ber. 11, pag. 344; 13, pag. 515; 29, pag. 19. 89) AVEQUIN, Ann. Chim. Phys. (2) 75, pag. 218. 90) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (2) 75, pag. 222. 91) LEVY, daselbst (3) 13, pag. 450. 92) KRAUT, GMELIN's Handb. 7, pag. 2063. 93) KNOP u. SCHNEDERMANN, Ann. Chem. 55, pag. 144. 93a) HILGER u. BUCHNER, Ber. 23, pag. 463. 94) PROBST, Ann. Chem. 29, pag. 116. 95) HAITINGER u. LIEBEN, Mon. Chem. 4, pag. 273. 96) LERCH, Ann. Chem. 57, pag. 273. 97) WILDE,

Die verholzten Membranen quellen mit Kupferoxydammoniak und lösen sich meist in concentrirter Schwefelsäure.

In der Zellhaut finden sich oft anorganische Einlagerungen in Form von kohlensaurem Kalk, Kieselsäure, Calciumoxalat. Die Cellulosemembran giebt bei vielen Pflanzen Veranlassung zur sogen. Gummibildung, auch zur Harzbildung durch Desorganisation, wodurch allmähliche Verflüssigung eintritt, die Cellulosereactionen verschwinden und eine in Wasser lösliche (Arabin) oder nur darin aufquellende (Bassorin) Substanz entsteht.

Zu den weiteren nothwendigen Apparaten des chemischen Laboratoriums der Pflanze gehört noch das Chlorophyll (s. den Artikel) und der Zellsaft. In den chlorophyllhaltigen Zellen verarbeitet die Pflanze die ihr gebotenen anorganischen Rohstoffe zu organischer Substanz. Den dazu nöthigen Kohlenstoff, der ca. die Hälfte der Trockensubstanz ausmacht, liefert ausschliesslich die Kohlensäure der Luft, welcher nebst dem Wasser und wohl den Sauerstoff haltigen Salzen die Pflanze auch den Sauerstoff verdankt. Der Stickstoff (2a) wird ebenfalls in der Regel nicht direkt als solcher aus der Luft, sondern in Form von Ammoniak und Nitraten bezogen, um im Vereine mit aus Sulfaten stammendem Schwefel bei der Bildung der Proteïnstoffe thätig zu sein. Eine nicht minder wichtige Rolle scheinen bei der Eiweissbildung die Phosphate zu spielen, die sich stets reichlich in Begleitung von Eiweisskörpern (Samen) finden. Nothwendig für das Gedeihen der Pflanze sind ferner Eisen, Kalium, Calcium und Magnesium, wennschon für die Bedeutung der beiden letztgenannten am wenigsten sichere Anhaltspunkte gewonnen sind.

Aus diesen Materialien erzeugt die Sonne in den chlorophyllhaltigen Zellen durch Reductionsprocesse unter Abscheidung von Sauerstoff als erstes Produkt Stärke in Körnern von verschiedener Form und Grösse, vollkommen geschichtetem Bau und verschiedenem Wassergehalte. Bei jedem Korn unterscheidet man zwei Modificationen, die Granulose und Stärkecellulose. Aus diesem ersten Erzeugniss der Assimilation gehen dann in jeder beliebigen lebenden Zelle, gleichgültig ob sie Chlorophyll enthält oder nicht, unter Vermittlung des Protoplasmas durch

---

Ann. 127, pag. 165. 98) V. MEYER, Ber. 17, pag. 1061. 99) LIEBEN u. HAITINGER, Mon. Chem. 5, pag. 343. 100) LERCH, Mon. Chem. 5, pag. 371. 101) LIEBEN u. HAITINGER, Mon. Chem. 6, pag. 285. 102) BOUSSINGAULT, Ann. Chim. Phys. (2) 27, pag. 315. 103) O. L. ERDMANN, Journ. prakt. Chem. 71, pag. 198. 104) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. Chim. Phys. 15, pag. 315. 105) SCHWARZ, Wien. Akad. Ber. 7, pag. 255. 106) GUIRAND-BOISSENOT, Journ. Pharm. (3) 25, pag. 199. 107) REMBOLD, Ann. Chem. 143, pag. 270. 108) MACKELYNE, Journ. Chem. M. 1855, pag. 519. 109) HLASIWETZ, Ann. Chem. 79, pag. 138; REMBOLD, daselbst 143, pag. 273. 110) HESSE, Ann. Chem. 109, pag. 342. 111) KAWALIER, Wien. Akad. Ber. 11, pag. 344 u. 13, pag. 525. 112) PICCARD, Ber. 6, pag. 884; 7, pag. 890 u. 1180; 10, pag. 176; Journ. prakt. Chem. 93, pag. 369. 113) s. HUSEMANNN-HILGER, Pflanzenstoffe, II, pag. 1409. 114) NATIVELLE, Journ. chim. méd. 21, pag. 69. 115) SCRIBE, Compt. rend. 15, pag. 802. 116) BOUCHARDAT, Compt. rend. 18, pag. 299. 117) NIEMANN, Viertelj. prakt. Pharm. 9, pag. 489. 118) SCHMIDT u. LÖWENHARDT, Ber. 14, pag. 817. 119) ROCHLEDER, Ann. Chem. 84, pag. 354; s. auch R. THAL, Pharm. Zeitschr. Russlands 1883, pag. 281. 120) WITTSTOCK, POGG. Ann. 19, pag. 298. 121) BÖDEKER, Ann. Chem. 69, pag. 47. 122) G. ROSE, POGG. Ann. 19, pag. 441. 123) HESSE, Ber. 1883, pag. 61; Ann. Chem. 225, pag. 234. 124) R. HAINES, Pharm. J. Trans. (2) 6, pag. 432; STENHOUSE, daselbst 5, pag. 493; HUSEMANN, Hannov. Zeitschr. med. Heilk. 2, pag. 6 u. 57. 125) RIBAU, Compt. rend. 57, pag. 798 u. 63, pag. 476 u. 686. 126) DAUBE, Ber. 3, pag. 609. 127) IWANOW-GAJEWSKY, Ber. 3, pag. 624. 128) KACHLER, Ber. 3, pag. 713. 129) JACKSON, Ber. 14, pag. 485. 130) PEREIRA, N. Rep.

weitere chemische Umsetzungen auch ohne Mitwirkung von Licht die andern verbrennlichen Pflanzenstoffe hervor.

Neben den Assimilationsvorgängen, den Reductionserscheinungen, unterhält der Pflanzenkörper auch einen der thierischen Athmung völlig analogen Oxydationsvorgang; er nimmt Sauerstoff aus der Luft auf und giebt Kohlensäure ab. Im Lichte laufen Assimilation und Athmung gleichzeitig nebeneinander, während im Dunkeln die erstere Thätigkeit eingestellt ist. Durch die Athmung werden auch die Bewegungen des Plasmas, sonstige Reizbewegungen etc. veranlasst; sie ist auch vorzugsweise die Quelle der dem lebenden Organismus zu seiner Entwicklung unentbehrlichen Wärme.

Das erste sichtbare Produkt der Assimilation ist die Stärke, deren Bildung nach der Gleichung $12CO_2 + 10H_2O = 2C_6H_{10}O_5 + 24O$ vor sich geht; weiter lässt sich mit Bestimmtheit behaupten, dass die Stärke einerseits Oel, andererseits Zucker bilden kann, ebenso dass auch Zucker Oel resp. Fette und Oel wieder Stärke zu bilden vermag, dass ferner die Stickstoffverbindungen des pflanzlichen Organismus aus Stickstoff freiem Materiale, wahrscheinlich Zucker und anorganischer Substanz — Ammoniak und Salpetersäure — entstehen, bei welchem Vorgange jedenfalls eine Wasser- und Kohlensäurebildung stattfinden muss. Bei der Bildung und dem Stoffwechsel der Eiweisskörper ist auch dem Asparagin eine Rolle zuzuschreiben.

Hinsichtlich ihres Werthes lassen sich die Produkte des Stoffwechsels zwanglos theilen in Baustoffe (Reservestoffe) und Nebenprodukte; zur ersten Gruppe sind zu rechnen Stärke, Zucker, Inulin, Fett, Asparagin und Eiweissstoffe; zur zweiten Alkaloide, aetherische Oele, Harze, Gummi, Säuren, Glucoside etc.

Die Erzeugnisse der Pflanzenzelle verbleiben nun nicht an dem Orte ihrer Bildung; es findet vielmehr ein lebhafter Austausch zwischen den verschiedenen Pflanzenorganen statt und zwar ist stets nach der grössten Verbrauchsstelle die lebhafteste Wanderung der Pflanzenstoffe. Wie sich ein Hinströmen der Nahrungsstoffe nach jenen Organen, in denen bedeutender Stoffwechsel stattfindet, wie in den Blüthen etc. beobachten lässt, so auch eine Rückwanderung des

---

Pharm. 1, pag. 467. 131) Das. 2, pag. 49. 132) FLÜCKIGER, Pharm. II. Aufl. 133) TILDEN, Ber. 10, pag. 1604. 134) SOMMARUGA u. EGGER, Journ. Chem. med. 1874. 135) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. 1, pag. 105. 136) E. SCHMIDT, Ber. 8, pag. 1275. 137) P. WESELSKY, Ber. 5, pag. 169. 138) STENHOUSE, Ann. Chem. 98, pag. 316. 139) WALZ, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 178. 140) JOBST u. HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 326 u. 178, pag. 49. 141) MORRIES, Repert. Pharm. 39, pag. 134. 142) ZWENGER, Ann. Chem. 43, pag. 359. 143) KÖHLER, N. Repert. Pharm. 18, pag. 578. 144) DREYKORN und REICHARD, DINGL. pol. Journ. 195, pag. 157. 145) HEEREN u. SCHUNK, Ann. Chem. 61, pag. 64. 146) STENHOUSE, Ann. Chem. 68, pag. 72. 147) HESSE, Ann. Chem. 117, pag. 304. 148) HESSE, Ann. Chem. 139, pag. 33. 149) LOMPARTER, Ann. Pharm. 134, pag. 255. 150) MENSCHUTKIN, Bull. soc. Chim. 2, pag. 424. 151) MEHN, Viertelj. prakt. Pharm.. 12, pag. 557. 152) Journ. Pharm. (4) 10, pag. 454. 153) HUNCKER, Amer. Journ. Pharm. (4) 1, pag. 207. 154) OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. Pharm. 1878, pag. 172. 155) DUMAS, Ann. Chim. Phys. (2) 52, pag. 168. 156) LIEBIG, Ann. Chem. 9, pag. 72. 157) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 20, pag. 565. 158) SIEWERT, Chem. Centralbl. 1856, pag. 553. 159) ENZ, Viertelj. prakt. Pharm. 8, pag. 175. 160) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 241. 161) STENHOUSE, Ann. Chem. 68, pag. 83. 162) O. HESSE, Das. 117, pag. 297. 163) MOLLET, Ber. 5, pag. 817. 164) MALIN, Ann. Chem. 143, pag. 276. 165) LUCK, Ann. Chem. 54, pag. 119. 165) GRABOWSKY, Ann. Chem. 143, pag. 279. 167) GMELIN's Handb. 7, pag. 1064. 166) R. SCHWARZ, Ann. Chem. 83, pag. 57. 169) FRANCHIMONT u. WIGMANN, Ber. 12, pag. 10. 170) STENHOUSE

assimilirten Materials zu den Organen hin, welche zur Aufnahme der Reservestoffe bestimmt sind. An diesen Wanderungen betheiligt sich jegliches Material, Stickstoffhaltiges und Stickstofffreies, wenn schon nicht immer — wie beispielsweise beim Eiweiss — bekannt ist, unter welcher Form die Weiterführung geschieht. Die Stickstoffhaltigen Substanzen werden vorzugsweise vom Weichbast transportirt.

Nach ihrem chemischen Charakter lassen sich die Pflanzenstoffe in eine Reihe von Gruppen bringen, bei welchen die bekannteren von ihnen in diesem Handbuche bereits eingehend besprochen sind, ich verweise auf die Artikel: Alkaloide, Chlorophyll, Campher, Eiweissstoffe, Farbstofle, Fette, Fettsäuren, Fermente, Glycoside, Harze, aetherische Oele, Terpene. Hier werden daher nur diejenigen Pflanzenstoffe besprochen werden, die, weil zu wenig erschlossen, an anderer Stelle keinen Platz gefunden haben; doch sollen auch hier die Verbindungen, deren Charakter uns noch völlig dunkel ist, entweder nur angedeutet oder ganz übergangen werden. —

Absynthiin (3), $C_{40}H_{28}O_8$, OH (?); $C_{20}H_{28}O_4+\frac{1}{2}H_2O$ (?), der Bitterstoff von *Artemisia absynthium* L., wird durch Fällen des wässrigen Auszuges der Pflanze mittelst Gerbsäure, Zerlegen des Niederschlages durch Eindampfen mit Bleioxyd und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol gewonnen. — Undeutlich krystallinische, fast farblose, durchsichtige, zerreibliche Masse, kaum löslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmp. 120° bis 125°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung scharfer, reizender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, die bald in grünblau, und durch Zusatz von Wasser in dunkelblau übergeht. Aus schwefelsauren Lösungen lässt sich das Absynthiin durch Benzin ausschütteln.

Adansonin, $C_{84}H_{36}O_{33}$, wird durch Extraction von *Adansonia digitata* (6, 7) gewonnen. — Weisse Nadeln von bitterm Geschmack und aloë- oder enzianähnlichem Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ebenso in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe.

Agaricinsäure, $C_{16}H_{28}O_5$, wird durch Extraction von *Polyporus officinalis* mittelst Aether gewonnen. — Sie bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelz-

---

u. Groves, Journ. chim. soc. 1877, 1, pag. 551 und 35, 688. 171) Orth, Journ. prakt. Chem. 64, pag. 10. 172) Henry u. Caventou, Journ. Pharm. (2) 7, pag. 173. 173) Trommsdorff, Ann. Chem. 21, pag. 134. 174) Leconte, J. Pharm. (2) 23, pag. 465. 175) Baumert, Ann. Chem. 62, pag. 106. 176) Hlasiwetz u. Habermann, Ber. 1874, pag. 652; Ann. Chem. 175, pag. 73. 177) Kromayer, Arch. Pharm. (2) 110, pag. 27. 178) Schwarzenbach, Jahresber. 1857, pag. 529. 179) Probst, Ann. Chem. 31, pag. 254. 180) Walz, N. Jahrb. Pharm. 7, pag. 1 u. 13, pag. 281. 181) Deville, Ann. Chem. Phys. (3) 27, 90. 182) Fauré, Journ. Pharm. (2) 22, pag. 291. 183) Pettenkofer, Repert. Pharm. 86, pag. 311. 184) Hedelich, Journ. prakt. Chem. 87, pag. 321. 185) Payen, Journ. prakt. Chem. 57, pag. 152; Jahresber. 1859, pag. 519. 186) Baumhauer, Journ. prakt. Chem. 78, pag. 277. 187) Miller, Journ. prakt. Chem. 47, pag. 380. 188) Oudemans, Jahresber. 1859, pag. 517. 189) cf. Arppe, Journ. prakt. Chem. 53, pag. 171. 190) Davies, Journ. Chem. M. 1878, pag. 960. 191) Posselt, Ann. Chem. 69, pag. 62. 192) Kingzett, Pharm. Journ. Trans. (3) 8, pag. 206. 193) Bley, Arch. Pharm. (2) 132, pag. 48. 194) Etti, Ann. Chem. 180, pag. 223; Dingl. pol. Journ. 228, pag. 354. 195) Issleib, Arch. Pharm. 13, pag. 345. 196) Husemann, Ann. Chem. 117, pag. 200. 197) Walz, N. Jahrb. Pharm. 11, pag. 178. 198) Gössmann u. Scheven, Ann. Chem. 94, pag. 230. 199) Hoppe, Jahresber. 1860, pag. 324. 200) Schröder, Ann. Chem. 143, pag. 22. 201) Caldwell u. Gössmann, Ann. Chem. 99, pag. 307. 202) E. Buri, Arch. Pharm. (3) 14, pag. 403. 203) Scribe, Ann. Chim. Phys. (3) 13, pag. 166. 204) Moldenhauer, Ann. Chim. 102, pag. 346. 205) Déleschamps, Repert. Pharm. 41, pag. 230; Le-

punkt 145·7°. In Wasser mit saurer Reaction und in Alcohol leicht löslich; löst sich auch in Alkali, und wird aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt (8, 9).

Alantol, $C_{10}H_{16}O$, wird neben Alantsäureanhydrid bei der Destillation der Wurzel von *Inula Helenium* L. mit Wasserdämpfen erhalten. — Gelbe Flüssigkeit — Siedep. 200° — von Pfeffermünzgeruch. Liefert mit Phosphorpentasulfid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep. 175°); bei der Oxydation Terephtalsäure (10).

Alantsäureanhydrid, $C_{15}H_{20}O_2$, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 66°. Ist in Alkohol und Aether löslich; geht durch Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung in Alantamid; durch Lösen in Kalilauge und Fällen dieser Lösung mit Säure in

Alantsäure, $C_{15}H_{22}O_2$ über. Dieselbe bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 90—91°; sie ist einbasisch.

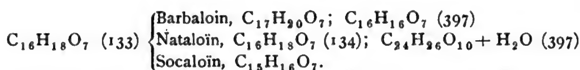
Aloïn, der Bitterstoff der Aloë, findet sich in mikroskopischen Krystallen bereits im flüssigen Safte verschiedener Aloë-Species (130, 131).

Das Aloïn krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben Körnern, aus heissem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 100° langsam entweicht. Es ist ohne Geruch, schmeckt anfangs süsslich, hinterher stark bitter; es reagirt neutral. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Essigäther; ebenso in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit gelber Farbe. Die wässrige Lösung des Aloins wird durch Bleiacetat, Sublimat und Silbernitrat nicht gefällt.

Aus verschiedenen Aloësorten sind verschiedene Aloïne isolirt worden, über deren Beziehungen zu einander die Meinungen auseinandergehen. Die Einen betrachten sie als isomere, die andern als homologe Verbindungen. Nach ihrer Abstammung unterscheidet man Barbaloïn aus Barbados-Aloë (132), Socaloïn aus Socotraaloë und Nataloïn aus Natalaloë (Schmp. 210°). Die strittigen Formeln sind

---

BOURDAIS, Ann. chim. phys. (5) 24, pag. 62; BENNEMANN, Arch. Pharm. (2) 93, pag. 4. 206) Journ. Pharm. Chim. (5) 1 u. 2. 207) WILLIGK, Journ. prakt. Chem. 51, pag. 404. 208) TAURET, Compt. rend. 88, pag. 716 u. 90, pag. 695. 209) VOGEL jun. u. REISCHAUER, N. Repert. Pharm. 5, pag. 106; 7, pag. 1. 210) v. PLANTA, Ann. Chem. 1870. 211) BRANDES, Arch. Pharm. (2) 19, pag. 52. 212) W. SKEY, Chem. News. 27, pag. 190. 213) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem. 100, pag. 346. 214) Ber. 7, pag. 827. 215) MUSTAPHA, Ber. 12, pag. 2266. 216) ETTI, Ber. 11, pag. 1879. 217) BOULLAY, Bull. Pharm. 4, pag. 21; CRONEDER, Phil. Mag. (4) 4, pag. 21; FRANCIS, Ann. Chem. 42, pag. 255; SZTEYNER, Jahresber. 1878, pag. 141; SCHMIDT u. LÖWENHARDT, Ber. 14, pag. 812. 218) WITTSTEIN, Repert. Pharm. 71, pag. 25. 219) BEDALL, Viertelj. Pharm. 8, pag. 481 u. 11, pag. 207. 220) s. a. FLÜCKIGER u. BURI, Arch. Pharm. 205, pag. 193. 221) KROMAYER, Arch. Pharm. 105, pag. 3. 222) WALZ, Ann. Chem. 32, pag. 85. 223) AUBERGIER, Ann. Chem. 44, pag. 299. 224) LUDWIG, Arch. Pharm. (2) 5, pag. 1 u. 129. 225) STENHOUSE, Proc. roy. Soc. 11, pag. 104. 226) FELDMANN, Ann. Chem. 135, pag. 236. 227) KÜLZ, Dissert. Halle a./S. 1882; KRÜGER, Dissert. Erlangen 1877. 228) BONASTRE, Journ. Pharm. (2) 10, pag. 30. 229) DELFFS, Ann. Chem. 88, pag. 354; s. a. A. STAUB, Dissert. Erlangen 1879. 230) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Ann. Chem. 84, pag. 366; WILLIGK, Ann. Chem. 84, pag. 363. 231) THAL, Pharm. Zeitschr. Russl. 1883, pag. 268. 232) JOBST, N. Repert. Pharm. 25, pag. 23. 233) JOBST u. HESSE, Ann. Chem. 199, pag. 17. 234) WITTSTEIN, Arch. Pharm. (3) 4, pag. 219. 235) SCHNEDERMANN u. KNOP, Ann. Chem. 54, pag. 159 u. 149. 236) BOLLEY, Ann. Chem. 86, pag. 50. 237) HESSE, Ann. Chem.



$$C_{16}H_{18}O_7\ (133) \begin{cases} \text{Barbaloin, } C_{17}H_{20}O_7;\ C_{16}H_{16}O_7\ (397) \\ \text{Nataloïn, } C_{16}H_{18}O_7\ (134);\ C_{24}H_{26}O_{10} + H_2O\ (397) \\ \text{Socaloïn, } C_{15}H_{16}O_7. \end{cases}$$

Die drei Aloïne unterscheiden sich zunächst durch verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Medien; dann durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salpetersäure: Bringt man Splitterchen der betreffenden Aloësorte auf einer Porcellanschale mit kalter Salpetersäure in Berührung, so färbt sich Socaloïn kaum, die beiden andern werden carminroth. Bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entsteht bei Nataloïn unter diesen Umständen eine blaue Färbung (132).

Bei Einwirkung kochender Salpetersäure (33) entsteht aus
Barbaloïn: Chrysamminsäure, Oxalsäure, Pikrinsäure;
Socaloïn: Chrysamminsäure;
Nataloïn: keine Chrysamminsäure.

Durch die Bildung der Chrysamminsäure, sowie das Auftreten von Anthracen bei der Destillation von Aloë mit Zinkstaub (135, 136) sind die Aloïne als Anthracenderivate charakterisirt.

Das Aloïn liefert mit Brom ein Tribromaloïn vom Schmp. 191°, mit Schwefelsäure Paracumarsäure. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Aloë (3:1) entstehen unter Wasserstoffentwicklung flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, p-Oxybenzoësäure, Orcin; daneben entsteht noch Alorcinsäure, $C_6H_2\begin{cases}OH\\(CH_3)_2\\COOH\end{cases}$, eine spröde, in der Gallussäure ähnlichen Nadeln krystallisirende, in Wasser schwer lösliche, sublimirbare Säure, die beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Orcin zerfällt, und deren wässrige Lösung mit Natriumhypochlorid eine vorübergehende purpurviolette Färbung giebt.

Barbaloïn und Socaloïn erzeugen mit Chromsäuremischung Aloëxanthin (133).

Nataloïn liefert ein Acetylderivat, $C_{25}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{11}$ (133). Schmp. 250 bis 55° (397).

109, pag. 341. 238) Schmidt, Ann. Chem. 51, pag. 338; cf. Paterno u. Oglialoro, Ber. 12, pag. 685. 239) Bernays, Repert. Pharm. 71, pag. 306. 240) Pagenstecher, Repert. Pharm. 72. pag. 311; 76, pag. 213; 79, pag. 216; Buchner, Daselbst 88, pag. 11; Schröder, N. Repert. Pharm. 11, pag. 11. 241) Podwiosotzki, Pharm. Zeitschr. Russl. 1882, pag. 920. 242) Knop, Chem. Centralbl. (3) 3, pag. 173. 243) Hesse, Ber. 1878, pag. 1542. 244) Hesse, Ann. Chem. 1878, pag. 169. 245) Hanriot u. Doassans, Bull. soc. chim. 34, pag. 83—85. 246) Reitler, Viertelj. pr. Pharm. 7, pag. 170. 247) W. Schmid, Ann. Chem. 93, pag. 83. 248) Harms, Arch. Pharm. (2) 83, pag. 144; 116, pag. 141. 249) Kromayer, Arch. Pharm. (2) 108, pag. 257. 250) Ludwig u. Kromayer, Arch. Pharm. (2) 108, pag. 263. 251) Kromayer, Arch. Pharm. (2) 124, pag. 37. 252) Brandes, Arch. Pharm. (2) 30, pag. 154. 253) Buchheim, Arch. Path. 1, pag. 1872. 254) Thomas, Journ. Pharm. (4) 3, pag. 251. 255) Walter, Compt. rend. 22, pag. 1143. 256) Delffs, N. Jahrb. Pharm. 14, pag. 166. 256a) Ahrens, Ann. Chem. 251, pag. 312; Ber. 22, pag. 2159. 257) Hlasiwetz u. Pfaundler, Ann. Chem. 127, pag. 357; Journ. prakt. Chem. 94, pag. 74. 258) R. Wagner, Journ. prakt. Chem. 51, pag. 82 u. 52, pag. 449. 259) Anderson, Ann. Chem. 71, pag. 216. 260) Stein, Journ. prakt. Chem. 97, pag. 234. 261) v. Planta, Ann. Chem. 155, pag. 145. 262) Duncan, Phil. Mag. 10, pag. 465. 263) Stenhouse, Ann. Chem. 130, pag. 325. 264) Walz, N. Jahrb. Pharm. 14, pag. 345. 265) H. Greenish, Pharm. J. Transact. (3) 11, pag. 873. 266) Schmiedeberg, Arch. exp. Path. 16, pag. 151. 267) Phipson, Compt. rend. 69, pag. 1372. 268) Lukowsky, Journ. Pharm. (3) 46, pag. 397; cf. Betelli, Ber. 1875, pag. 1197.

Barbaloïn bildet mit Acetanhydrid ein Hexaacetylderivat, $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$ vom Schmp. 140—141° und eine bei 92° schmelzende Triacetylverbindung, $C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (397).

Alpinin, $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O$ (400) findet sich in *Alpinia officinarum*. — Hellgelbe Nadeln. Schmp. 172—74°.

Amyrin, $C_{25}H_{42}O$ (11, 12); $C_{47}H_{78}O_2$ (13), bleibt beim Behandeln von Elemi mit kaltem Alkohol als weisser Krystallbrei zurück. Schmp. 177°; sublimirbar. In 27 Thln. Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löslich. Bildet mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat; mit Brom eine krystallinische Verbindung. Alkalien erzeugen Spuren von Oxalsäure und flüchtigen Fettsäuren. Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht Toluol, Methylätherbenzol, Aethylnaphtalin (14).

Anamirtin, $C_{19}H_{24}O_{10}$ (15) findet sich neben Pikrotoxin und Pikrotin in den Früchten von *Anamirta Cocculus seu paniculata*. Die drei Bitterstoffe werden aus dem käuflichen Pikrotoxin durch fractionirte Krystallisation aus Wasser und Benzol isolirt — Anamirtin ist durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol und Chloroform ausgezeichnet; es ist neutral, ungiftig und wirkt nicht reducirend auf FEHLING'sche Lösung.

Anemonin, Anemonencampher, Pulsatillencampher, $C_{15}H_{12}O_6$ (16), $C_7H_3O_4$ (17). Bei der Destillation verschiedener Ranunculaceen (*Anemone pratensis* L., und *nemorosa* L., *Ranunculus flammula* L., *Ranunculus bulbosus* L., und *sceleratus* L.) mit Wasser erhält man ein klares, brennend scharf schmeckendes Destillat, in welchem sich nach langem Stehen, unter Verlust seiner Schärfe, Krystalle von Anemonin und ein weisses Pulver von Anemonsäure absetzt. Die beiden Körper werden durch Alkohol, der nur das Anemonin aufnimmt, getrennt (18, 19). — Extrahirt man das frische Destillat mit Aether, so nimmt dieser ein goldgelbes schweres Oel auf, das in Berührung mit Wasser oder Chlorcalcium, selbst schon beim Aufbewahren in Anemonin und Anemonsäure zerfällt (20, 21).

Das Anemonin bildet farblose, glänzende, orthorhombische Prismen, die leicht zerreiblich, schwerer als Wasser, geruchlos und von neutraler Reaction

269) SOBRERO, Ann. Chem. 54, pag. 67. 270) PELLETIER, Ann. chim. Phys. (2) 3, pag. 105; 51, pag. 196. 271) HLASIWETZ, Wien. Akad. Ber. 15, pag. 162. 272) HÖHN, Arch. Pharm. 139, pag. 213. 273) v. GORUP, Ann. Chem. 183, pag. 321. 274) ERDMANN, Journ. prakt. Chem. 16, pag. 42. 275) GARRIGUES, Ann. Chem. 90, pag. 231. 276) SCHUNK, Ann. Chem. 54, pag. 257 u. 274. 277) WEIGELT, Jahr. Ber. 1869, pag. 768. 278) HUSEMANN, HILGER, Pflanzenstoffe II, pag. 958. 279) SCHLOTTER, Ann. Chem. 5, pag. 201; BOTHE, Jahr. Ber. 1849, pag. 475. 280) WACKENRODER u. WAGNER, Jahr. Ber. 1854, pag. 638. 281) HENT, Ann. Chem. 176, pag. 71. 282) HLASIWETZ u. WEIDEL, Ann. Chem. 174, pag. 69. 283) LAMY Ann. chim. Phys. (3) 35, pag. 129. 284) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem. 100, pag. 346. 285) DESSAIGNES u. CHAUTARD, Jahr. Ber. 1852, pag. 670. 286) GERDING, Journ. 1856, pag. 686. 287) CLAUSSEN, Pharmacist. 1879, pag. 466; cf. M. BALLAND, Journ. pharm. chim. (5) 3, pag. 282. 288) A. TEREIL, Compt. rend. 91, pag. 856. 289) A. VOGEL u. WUTH, N. Jahrb. Pharm. 8, pag. 201. 290) ALMS, Ann. Chem. 1, pag. 61. 291) STENHOUSE u. GROVES, Ann. Chem. 185, pag. 14. 292) BOULLAY, PELLETIER, COUERBE, Ann. Chem. 10, pag. 181. 293) BARTH u. KRETSCHY, Mon. 1, pag. 98. 294) SCHMIDT u. LÖWENHARDT, Ber. 14, pag. 818. 295) BARTH u. KRETSCHY, Mon. 2, pag. 803. 296) PATERNO u. OGLIALORO, Gazz. chim ital. 11, pag. 41. 297) SCHMIDT, Ann. Chem. 222, pag. 322. 298) LANGLEY, Jahr. Ber. 1862. pag. 628. 299) FALCK, D. Kl. N. 47—52. 1853. 300) SCHMIDT, Jahr. Ber. 1862, pag. 629; KÖHLER, Jahr. Ber. 1868, pag. 796 u. 893; BLAS, Jahr. Ber. 1872, pag. 936; DEPAIRE, Jahr. Ber. 1872, pag. 946; PALM, FRESENIUS' Zeitschr. anal. Chem. 24, pag. 556 u. 27, pag. 99.

sind; die fest beinahe garnicht, im geschmolzenen Znstande dagegen höchst brennend schmecken und einige Tage anhaltende Taubheit der Zunge bewirken. Es löst sich in Chloroform, sowie schwer in kaltem Wasser, Alkohol und heissem Aether. Es ist nicht flüchtig (16), erweicht bei 150° unter Entwicklung von Wasser und stechenden Dämpfen und verkohlt oberhalb 300°.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird es zu Oxalsäure, durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure zu Ameisensäure oxydirt.

Concentrirte Salzsäure, sowie Alkalien und Erden erzeugen in der Wärme Anemoninsäure, eine amorphe, spröde, braune Masse (17).

Das Anemonin bildet Blei- und Silbersalze.

Es ist giftig, und besitzt vorzugsweise eine herabsetzende Wirkung auf Gehirn und verlängertes Mark.

In Chloroformlösung bildet es mit Brom das Additionsprodukt $C_{15}H_{12}Br_4O_6$, Oktaëder, das mit Zinn und Salzsäure

Hydroanemonin, $C_{15}H_{20}O_6 + H_2O$ bildet. Grosse Tafeln. Schmp. 78°. Siedep. 210—212° bei 10 Millim. Druck (385).

Anemonsäure, $C_{15}H_{14}O_7$, ist ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses, ungiftiges Pulver von saurer Reaction, das sich weder in Wasser und verdünnten Säuren, noch in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen löst; aber mit Basen Salze bildet.

Augusturin, $C_{20}H_{40}NO_{28}$, Alkaloid aus der ächten Augusturarinde (22).

Anime ist ein von der westindischen *Hymenaea Courbaril* L. stammendes Harz. Er bildet blassgelbe, durchscheinende Stücke mit glasigem Bruch, vom spec. Gewicht 1·028—1·03; es erweicht schon in der Hand und riecht beim Erwärmen angenehm aromatisch. Es löst sich in Terpentinöl, Benzol und in warmem wässrigem Ammoniak. Kalter Alkohol zieht daraus ätherisches Oel und einen Theil des Harzes; der Rückstand krystallisirt aus kochendem Alkohol in zarten, weissen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{40}H_{33}O$ (23). Anime wird zum Räuchern verwendet.

Arbol-a-Breaharz stammt wahrscheinlich von *Canarium album* R., es ist

---

301) PATERNO u. OGLIALORO, Ber. 10, pag. 1100 u. 83. 302) SCHMIDT, Ann. Chem. 222, pag. 333. 303) cf. BOUCHARDAT u. BOUDET, Jahr. Ber. 1853, pag. 194; BARTH, Jahr. Ber. 1863, pag. 586; PATERNO u. OGLIALORO, Ber. 12, pag. 685. 304) HUSEMANN-HILGER, I, pag. 345. 305) KAWALIER, Wien. Akad. Ber. 11, pag. 344. 306) WEILD, Ann. Chem. 95, pag. 188 u. Jahr. Ber. 1855, pag. 192. 307) ANSCHÜTZ u. LEATHER, Ann. Chem. 237, pag. 96. 308) MYLIUS, Ber. 18, pag. 938. 309) HINTZE, Ann. Chem. 237, pag. 98. 310) HART, Ann. chim. 5, pag. 39. 311) WITTSTEIN, Viertelj. prakt. Pharm. 3, pag. 10. 312) OUDEMANS, Ann. Chem. 181, pag. 154. 313) MUTSCHLER, Ann. Chem. 185, pag. 222. 314) KRAUT, GMELIN's Handb. 7, pag. 2027. 315) WIGGERS, Ann. Chem. 21, pag. 41. 316) OLIVERI u. DENARO, Gazz. chim. ital. 14, pag. 1. 317) CHRISTENSEN, Jahr. Ber. 1882, pag. 1116. 318) OLIVERI u. DENARO, Gazz. chim. ital. 15, pag. 8. 319) OLIVERI, das. 17, pag. 575. 320) OLIVERI, das. 18, pag. 169. 321) O. HESSE, Ann. Chem. 211, pag. 249. 322) LATOUR u. MAGNIER, Bull. soc. chim. 28, pag. 337. 323) GERBER, Ann. Chem. 48, pag. 348. 324) Viertelj. prakt. Pharm. 3, pag. 353; 6, pag. 621. 325) GRABOWSKI, Ann. Chem. 143, pag. 274. 326) HUBERT, Repert. Pharm. 35, pag. 293; WINKLER, Jahrb. Pharm. 19, pag. 221, 24, pag. 1. 327) BINSWANGER, Repert. Pharm. 104, pag. 54. 328) KUBLY, Arch. Pharm. (2) 134, pag. 7. 329) SCHWARZ, Ann. Chem. 84, pag. 361. 330) KHITTEL, Viertelj. prakt. Pharm. 7, pag. 348. 331) STENHOUSE, Ann. Chem. 68, pag. 69. 332) STENHOUSE u. GROVES, Ann. Chem. 185, pag. 14. 333) HEEREN, GMELIN's Handb. 7, pag. 1379. 334) HESSE, Ann. Chem. 117, pag. 334. 335) SENIER, Pharm. Journ. Trans. (3) 7, pag. 650. 336) ROCHLEDER,

graugrün, weich, klebend, riecht eigenthümlich, schmilzt schwer und enthält 7 % beim Destilliren mit Wasser übergehendes, ätherisches Oel, 61 % in Alkohol leicht lösliches und 25 % darin schwer lösliches Harz (24), welch' letzteres in vier verschiedene, krystallisirbare Harze: Breïn, Bryoïdin, Breïdin, Amyrin zerlegt werden kann (25).

Arnicin, $C_{20}H_{30}O_4$ (26), der Bitterstoff der *Arnica montana* L. (27, 28), wird aus den Blüthen und den Wurzeln dargestellt. Er bildet eine goldgelbe amorphe Masse, die sich nur wenig in Wasser, besser in wässrigen Alkalien und Ammoniak, gut in Weingeist und Aether löst. Durch verdünnte Säuren wird Arnicin ohne Zuckerbildung zersetzt. Seine weingeistige Lösung wird durch Bleiessig, Silbernitrat, Quecksilberoxydulsalz und Platinchlorid zersetzt.

Asclepion, $C_{20}H_{34}O_3$ (29), wird durch Extraction des erhitzten Milchsaftes der in Nord-Amerika einheimischen *Asclepias syriaca* mit Aether dargestellt. — Es bildet eine weisse, blumenkohlartige Masse oder feine, büschelförmig vereinigte Krystallstrahlen, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 104° und erstarrt amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und wässrigen Alkalien.

Aspertannsäure, $C_7H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°); Gerbsäure des Krauts von *Asperula odorata* (30, 31).

Asebotoxin (Andromedotoxin), $C_{31}H_{51}O_{10}$? findet sich in den Blättern von *Andromeda Japonica* THUNB. (Japan) (386), von *And. polifolia* L. (387) sowie von *Rhododendron ponticum* L. (388).

Darstellung: Man zieht die Blätter mit Wasser aus, behandelt den Auszug nach einander mit Bleizucker und Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, engt im Vacuum bei 36—37° auf ein kleines Volumen ein, schüttelt den Rückstand mit Chloroform, verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit Aether, löst in Alkohol und fällt mit Aether. —

Nadeln, die unter Zersetzung bei 229° schmelzen. Reagirt neutral; ist indifferent. Wasser löst bei 12° 2·81 % bei Siedehitze 0·87 %. Alkohol vom spec. Gew. 0·821 löst bei 12° 11·7 %, Fuselöl 1·14 %, Chloroform 0·26 %, käuflicher

---

Jahr. Ber. 1851, pag. 547. 337) WILLIGK, Jahr. Ber. 1852, pag. 680. 338) SCHWARZ, Jahr-Ber. 1851, pag. 497. 339) SCHWARZ, Jahr. Ber. 1852, pag. 681. 340) SCHLIEPER, Ann. Chem. 58, pag. 358. 341) BRANDES, FROMMDORFF's N. Jahrb. (2) 2, pag. 97. 342) JOHNSTON, Phil. Trans. 1840, pag. 361. 343) H. WEIDEL, Wien. Akad. Ber. 66, pag. 388; Chem. Centralblatt 1870, pag. 59. 344) E. MERCK, Jahrb. Pharm. 1879, pag. 29. 345) DRAGENDORFF u. PODWISOTZKY, Arch. exp. Pathol. 1878. 346) STENHOUSE, Ann. Chem. 78, pag. 15. 347) HLASIWETZ, Ann. Chem. 138, pag. 190. 348) WALZ, Jahr. Ber. 1853, pag. 567. 349) LUDWIG u. STÜTZ, Arch. Pharm. (2) 119, pag. 42 u. 190, pag. 69. 350) TH. STEINKAULER u. LUNGE, Ber. 13, pag. 1649 u. 15, pag. 2201. 351) PECKOLT, HUSEMANN-HILGER, II, pag. 1092. 352) EYKMANN, Pharm. Journ. Transact. 1881, pag. 1050. 353) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 4, pag. 53. 354) HARZ, Jahr. Ber. 1878, pag. 960. 355) LÖWIG u. WEIDMANN, Journ. prakt. Chem. 19, pag. 236. 356) HARDY u. GALLOIS, Jahr. Ber. 1877, pag. 945. 357) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, Ann. Chem. 116, pag. 225 u. Journ. prakt. Chem. 139, pag. 221. 358) KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 105, pag. 9; 108, pag. 7; 109, pag. 18; 133, pag. 19. 359) Leipzig, Jahr. Ber. 1882, pag. 1175. 360) OLIVIER u. HENRY, Journ. Pharm. (2) 10, pag. 52. 361) POLEX, Arch. Pharm. 19, pag. 50. 362) KROMAYER, Arch. Pharm. (2) 105, pag. 6. 363) A. HILGER u. FR. BRANDE, Ber. 23, pag. 464. 364) ROCHLEDER, Wien. Akad. Ber. 57, pag. 783 u. 1868. 365) REMBOLD, Ann. Chem. 145, pag. 5. 366) MAISCH, Amer. Journ. Pharm. 5, pag. 109. 367) Ders., Viertelj. prakt. Pharm. 15, pag. 585. 368) CAVENTOU, Jahr. Ber. 1859, pag. 583. 369) TROMMSDORFF, Arch. Pharm. (2) 80, pag. 273. 370) ROCHLEDER u. TONNER, Journ. prakt. Chem. 98, pag. 208. 371) HLASIWETZ, das. 66, pag. 123. 372) KNOP, Ann. Chem. 49, pag. 104. 373) ROCHLEDER u. HELDT, Ann.

Aether 0.07 %, Benzol 0·004 %. Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, nicht löslich in Ligroin. Die Lösungen in Wasser, Alkohol und Fuselöl sind linksdrehend: für Wasser ($p = 2·80$ % $t = 12°$), ist $[\alpha]_D = -9·7°$; die Chloroformlösung dreht rechts: $[\alpha]_D = +10·1°$ ($p = 0·41$ % $t = 12°$). — Es färbt sich mit Salzsäure beim Erwärmen roth; mit 25 proc. Phosphorsäure entsteht eine himbeerrothe Färbung; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es rosenroth. Löst sich in Ammoniak und Eisessig, weniger in Natronlauge. Sehr giftig, wirkt brechenerregend.

Athamantin, $C_{24}H_{30}O_7$; $C_{24}H_{15}O_7$ (32) findet sich in der Wurzel und den reifen Samen von *Athamanta Oreoselinum* L. s. *Peucedanum Oreoselinum* MÖNCH (33). Es bildet farblose, lange, rechtwinklige Säulen, seltener Oktaëder. Es riecht seifenartig, schmeckt ranzig, dabei etwas bitter und kratzend. — Schmelzpunkt 79°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen.

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Athamantin sowohl schweflige Säure, wie Chlorwasserstoff, und bildet damit unbeständige Verbindungen.

Bei der trockenen Destillation tritt viel Valeriansäure auf.

Rauchende Salpetersäure erzeugt gelbes, pulveriges Nitroathamantin $C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$; Chlor ein harziges Chlorathamantin $C_{24}H_{29}ClO_7$ (34).

Beim Kochen mit Säuren, sowie durch wässrige Alkalien und alkalische Erden zerfällt das Athamantin in Valeriansäure und Oreoselon: $C_{24}H_{30}O_7 = 2C_5H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}O_3$ (32).

Atherospermagerbsäure wird aus der südaustralischen *Atherosperma moschatum* R. Br. dargestellt. — Bleisalz (bei 110°) $C_{16}H_{14}Pb_2O_3$ (35).

Actractylsäure, Carlininsäure, findet sich als Kaliumsalz, (36), in der giftigen Wurzel der Mastixdistel, *Atractylis gummifera* L. s. *Carlina gummifera* LESS. Sie bildet eine fettähnliche, halbfeste Masse. Ihr Kaliumsalz stellt farblose, kurze dünne Prismen von bitterm und zugleich etwas süsslichem Geschmack dar, und zerfällt bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in saures Kaliumsulfat, Glykose und Valeriansäure.

Chem. 48, pag. 8. 374) STENHOUSE, Ann. Chem. 68, pag. 98; HESSE, das. 117, pag. 344. 375) STENHOUSE, Ann. Chem. 155, pag. 51. 376) STENHOUSE u. GROVES, Journ. chim. soc. 39, pag. 234. 377) PATERNO, Gazz. chim. ital. 12, pag. 247. 378) ROBIQUET, Ann. Chim. Phys. 42, pag. 236. 379) RITTHAUSEN, Ber. 1876, pag. 301; Journ. prakt. Chem. (2) 24, pag. 202. 380) REINSCH, Jahr. Ber. 1860, pag. 541. 381) STENHOUSE, Phil. Mag. 28, pag. 440. 382) STENHOUSE, Ann. Chem. 89, pag. 251; 104, pag. 236. 383) WITTE, Dissert. 1876, Götting. 384) PATERNO, Ber. 9, pag. 763; 10, pag. 1382. 385) HANRIOT, Bull. soc. chim. 47, pag. 685. 386) EYKMANN, Rec. trav. chim. das Pays Bas. 1, pag. 225, cf. PLUGGE, das. 1, pag. 224 u. 285. 387) PLUGGE, Ebenda 2, pag. 327 u. 4, pag. 422. 388) ZAAYER, das. 5, pag. 313. 389) E. u. C. MYLIUS, Ber. 6, pag. 1051. 390) HESSE, Ann. Chem. 119, pag. 365. 391) CHEVREUL u. DOEPPING, Ann. Chem. 45, pag. 286. 392) cf. KRÜGER, Jahr. Ber. 1884, pag, 1461. 393) PHIPSON, Jahr. Ber. 1859, pag. 578. 394) FAIRBANK, Jahr. Ber. 1860, pag. 547. 395) CASSELMANN, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 681. 396) GEIGER, Ann. Chem. 14, pag. 206. 397) GROENEWOLD, Arch. Pharm. 228, pag. 115 ff. 398) POMERANZ, Wien Mon. 8, pag. 469 u. 9, pag. 324. 399) GREENISH, Jahr. Ber. 1881, pag. 1019. 400) JAHNS, Ber. 14, pag. 2810. 401) WRIGHT u. RENNIE, chem. soc. Journ. 39, pag. 237; RENNIE, das. 49, pag. 857. 402) KAMP, Ann. Chem. 100, pag. 300. 403) GERTH, Ann. Chem. 46, pag. 124. 404) MICOECHEA, Ann. Chem. 91, pag. 370. 405) CHAMPION, Jahr. Ber. 1872, pag. 789. 406) ARNAUD, Compt. rend. 106, pag. 1011. 407) ARNAUD, Compt. rend. 107, pag. 1162. 408) DAVID HOOPER, Chem. News. 59, pag. 159. 409) ARNAUD, Compt. rend. 108, pag. 1255. 410) GERRARD, u. SYMONS, Pharm. Journ. Trans. 1889, pag. 1029. 411) LADENBURG u. OELSCHLÄGEL, Ber. 22, pag. 1823.

Atranorsäure, $C_{19}H_{18}O_8$ wird aus der auf Chinarinden vorkommenden *Usnea barbata* Hoffm. dargestellt. Schmp. 190°. Liefert ein bei 156° schmelzendes Anilinderivat (37).

Bambutantalg nennt man das Fett der Samen von *Nephelium Cappaceum*; dasselbe schmilzt bei 65° und enthält die Glycoside der Oel- und Arachinsäure, letztere in grösserer Menge.

Baphiin, $C_{12}H_{10}O_4$ (38), wird aus dem Holze von *Baphia nitida* erhalten. Krystallinisch. Geht durch alkoholisches Kali in Baphiasäure, $C_{24}H_{22}O_9$ oder $C_{24}H_{22}O_{10}$ über.

Barbatinsäure, $C_{19}H_{20}O_7$ (39), findet sich, neben viel Usminsäure, in der Flechte *Usnea barbata*. — Nadeln oder längliche Blättchen (aus Benzol). Schmp. 186°. Zerfällt bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Kalkmilch in Kohlendioxyd und β-Orcin.

Basilicumcampher, $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16}, 3H_2O$ (40), wird aus *Ocymum basilicum* L. gewonnen. Vierseitige Säulen (aus Alkohol); farblose, fast geruchlose, durchsichtige Tafeln (aus siedendem Wasser) (41).

Bergenin, $C_6H_8O_4$, aus *Saxifraga sibirica* und *crassifolia*. — Krystallinisch, schmeckt bitter, löst sich in Wasser und Alkohol und reducirt Fehling'sche Lösung (1).

Betulin (Betulacampher). Die Ansichten über die Zusammensetzung gehen auseinander; es sind die Formeln $C_{40}H_{33}O_3$ (46); $C_{25}H_{40}O_2$ resp. $C_{24}H_{36}O_2$ (47); $C_{20}H_{34}O$ oder — wasserhaltig — $C_{40}H_{70}O_3$ (48); $C_{36}H_{60}O_3$ (49) aufgestellt worden. Das Betulin findet sich (51) in der Oberhaut der Birkenrinde, aus der es beim Erhitzen in wolligen Flocken effloreszirt.

Zur Darstellung wird die getrocknete, geschnittene und mit heissem Wasser erschöpfte Rinde mit kochendem Weingeist extrahirt, der beim Erkalten sich bildende Satz gepresst, getrocknet und wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Ausbeute 10—12 % des Saftes an Betulin.

Es bildet leichte, weisse Flocken oder Krystallwarzen ohne Geruch und Geschmack, die bei 200° (46), 225° (50), 247° (48), 258° (49) zu einer farblos durchsichtigen, nach erhitzter Birkenrinde riechenden Masse schmelzen und im Luftstrome sublimiren. Angezündet, verbrennt es mit weisser Flamme. Unlöslich in Wasser, löst es sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, Essigäther, Terpentinöl, wässrigen Alkalien, und wird aus letzteren Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden.

Bei der trockenen Destillation liefert es einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$; mit Essigsäureanhydrid ein bei 223° (216°) schmelzendes Diacetat. Durch Oxydation geht es, je nach der Stärke derselben, in die dreibasische Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$ Schmp. 220°, oder in die vierbasische Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$, Schmelzpunkt 185° über.

Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd (51) entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ vom Siedep. 245—50°; beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{11}H_{16}$ und $C_{12}H_{18}$, bei 250°—55° siedend (52).

Betularesinsäure, $C_{36}H_{66}O_5$, bedeckt als weisses Mehl die jungen Schösslinge und die obere Seite der jungen Blätter der Birke. — Weisse Flocken. Schmp. 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und schmecken sehr bitter. Concentrirte Schwefelsäure löst sie schön roth. — Ihre Salze sind amorph (54).

Bicuhibafett, Bicuhibabalsam, wird durch warmes Auspressen der Früchte von *Myristica officinalis* Mart. gewonnen. Schmp. 47°. Spec. Gew. 0·956 bei 25°. Ist verseifbar und liefert eine bröckliche Seife, die neben flüchtigen und andern nicht flüchtigen Säuren die

Bicuhibastearinsäure enthält. Farblose Nadeln. Schmp. 55° (55).

Boheasäure $C_7H_{10}O_6$ (56).

Bryoïdin, $2C_{10}H_{16} + 3H_2O$, findet sich im Elemiharze. Sublimirbare Prismen, Schmelzpunkt 135—36° (12).

Bryonin, $C_{96}H_{80}O_{38}$ (62), Glycosid aus der Wurzel von *Bryonia alba* L. — Farblos, amorph, sehr bitter. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und ein gelbes Harz, das sich in Bryoretin und Hydrobryoretin zerlegen lässt.

Caïlcedrin (64·9 § C 7·6 § H 27·5 § O, ist der Bitterstoff der Caïlcedrarinde von *Swietenia Senegalensis* (63).

Calycin, $C_{18}H_{12}O_5$ (65), wird durch Extraction von *Calycium chrysocephalum*, einer auf Eichen, Birken, Kiefern etc. wachsenden Flechte, mit kochendem Ligroin gewonnen. Es ist ein Säureanhydrid; bildet gelbe, bei 24° schmelzende Prismen; sublimirbar. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge entstehen unter Aufnahme von $3H_2O$ α-Toluylsäure und Oxalsäure.

Camellin, $C_{53}H_{84}O_{19}$, ist eine glycosidähnliche Substanz aus den Samen von *Camellia japonica* (66).

Cannabin, bitterschmeckendes Harz aus *Cannabis indica*, das durch Salpetersäure in das krystallinische Oxycannabin, $C_{20}H_{20}N_2O_7$, übergeht (67).

Capsaïcin, $C_9H_{14}O_2$. Krystalle aus *Capsicum annuum* L. Liefert bei der Oxydation Oxalsäure und Bernsteinsäure (68).

Capsulaescinsäure, $C_{13}H_{12}O_8$, wird aus den Fruchtschalen der Rosskastanie gewonnen. — Farblose, unzersetzt sublimirbare Krystalle, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrünlichblau gefärbt wird. Isomer mit Triacetylgallussäure (69).

Carannaharz von *Bursera acuminata* WILLD., ist grünbraun bis dunkelbraun, an den Kanten durchscheinend, frisch zähe, später hart und spröde; spec. Gew. 1·124. Schmilzt leicht; enthält 96 § in Weingeist, Aether und Alkalien lösliches Harz (70.)

Carbonusninsäure, $C_{19}H_{16}O_8$, findet sich in der auf Chinarinden vorkommenden *Usnea barbata* HOFFM. — Schwefelgelbe Prismen, Schmp. 195·4°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether (bei 20° in 334 Thln). Wird aus alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure gefällt (71).

Cardol, $C_{21}H_{30}O_2$, scharfer, öliger Bestandtheil des Pericarpiums der Nüsse von *Anacardium occidentale*. Spec. Gew. 0·978 (72) bei 23°. Nicht unzersetzt flüchtig.

Carthamin, $C_{14}H_{16}O_7$, rother Farbstoff des Saflors, der Blüthen von *Carthamus tinctorius* L. (73), bildet ein dunkelbraunrothes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver. Kaum löslich in Wasser, nicht in Aether und ätherischen Oelen; wohl aber in Weingeist mit Purpurfarbe, und in ätzenden und kohlensauren Alkalien (74). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht neben wenig Oxalsäure eine Säure von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der *p*-Oxybenzoësäure (75).

Caryophyllin, $C_{20}H_{32}O_2$ (76, 77), findet sich in den Gewürznelken; reichlich in den Ostindischen; in geringerer Menge in denen von Bourbon, gar nicht in denen von Cayenne. — Weisse, seideglänzende, strahlig gruppirte Nadeln ohne Geruch und Geschmack und von neutraler Reaction, die zwischen 280—90° vollständig sublimiren, erst über 330° schmelzen und dabei in einen gelben, bitter schmeckenden Stoff übergehen (78). Unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist. Bildet mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, — monokline Krystalle vom Schmp. 184° (79) — mit Phosphorpentachlorid 2 Chloride, $C_{40}H_{63}O_3Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2Cl_3$. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure entsteht Caryophyllinsäure (80), $C_{20}H_{32}O_6$.

Catechin, $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_8O_8$ (? cf. 81), findet sich im

officinellen Bombay-Catechu, dem wässrigen Extracte des Holzes von *Acacia Catechu* Willd.; in den, aus den Nüssen von *Areca Guvava* bereitetem Catechu von Colombo und Bengalen; im Gambir, dem Extract von *Nuclea Gambir* Hunt; im Kino, dem eingetrockneten Safte von *Oterocarpus erinaceus* Lam. und *Pt. Marsupium* Mart.; ferner soll es im *Asperula odorata* und im Mahagoniholze vorkommen.

Es bildet feine, an den Enden zugespitzte, meist büschelig vereinigte Nadeln (aus heissem Wasser). Schmp. 217°. In heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich; erstere Lösung schmeckt etwas bitter und adstringirend und röthet Lackmus schwach

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich das Catechin unter starkem Aufblähen; ebenso durch anhaltendes Trocknen bei 100°. Bei der trockenen Destillation entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, flüchtiges Oel und Brenzcatechin; Brenzcatechin, Essigsäure und Phenol (Miller, Ann. Chem. 220, pag. 115.)

Wässriges Catechin färbt sich an der Luft in einigen Stunden citronengelb, beim Kochen dunkelroth und fällt nun Leimlösung. Durch die Einwirkung der Luft auf Catechin in kohlensauren Alkalien entsteht Rubinsäure $C_9H_6O_5$ (82), die beim Waschen und Trocknen in die schwarze Japonsäure $C_{12}H_8O_5$, die auch durch Einfluss der Luft auf eine Lösung von Catechin in kaustischen Alkalien entsteht, übergeht.

Durch Schmelzen mit Kali wird das Catechin in Protocatechusäure und Phloroglucin zerlegt.

Catechin wirkt reducirend auf die Lösungen der edlen Metalle.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme mit purpurrother Farbe gelöst und dann aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Kocht man längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein zimmetbrauner Niederschlag von

Catechuretin, $C_{12}H_{10}O_4$(?) ab (83), das am besten (84) durch Einleiten von Wasserstoff und Salzsäuregas in die kochende Alkohollösung des Catechins erhalten wird (85).

Cathartomannit $C_{21}H_{44}O_{19}$ ist eine krystallisirbare, zuckerartige Substanz aus den Senna-Blättern. Sie ist nicht gährungsfähig, rechtsdrehend und reducirt nicht Fehling'sche Lösung (86).

Cascarillin, $C_{12}H_{18}O_4$, Bitterstoff in der Rinde von *Croton eluteria* (389), der es durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmp. 205°. Sehr bitter; nicht flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0·127 Thle; 100 Thle. Alkohol lösen bei 8° 3·33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus dieser Lösung grüne Flocken. Brom und Salpetersäure wirken substituirend; verdünnte Mineralsäuren sind ohne Einwirkung.

Ceratophyllin (390), findet sich in der Flechte *Parmelia ceratophylla var. physodes*. Dicke Prismen. Schmp. 147°.

Cerin, $C_{29}H_{48}O_4$(?) kommt in der Rinde von *Quercus suber* vor (391). — Gelbliche Nadeln, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge (392). Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure, $C_{13}H_{20}O_4$, einer gelbbraunen, wachsartigen, in Wasser unlöslichen Masse.

Characin findet sich in Algen (*Chara foetida*) etc. Amorph, fettig (393).

Chimaphilin findet sich in den Blättern und besonders in Stengeln von *Pyrola* (*Chimaphila*) *umbellata*. — Lange, goldgelbe Nadeln (394.)

Cedren, $C_{16}H_{24}$ (87); $C_{15}H_{24}$ (Gerhardt), findet sich neben Cederncampher im ätherischen Oel des Holzes von *Juniperus virginiana* L. — Oel von pfefferartigem Geschmack. Siedep. 237°. Dampfdichte = 7·9; spec. Gew. bei 14·5° 0·984. — Dient in Nord-Amerika als Wurmmittel und Abortivum.

Ceropinsäure', $C_{36}H_{68}O_5$ (88).

Cerosin, $C_{24}H_{48}O$; Wachs, das als weisser Staub die Rinde des Zuckerrohrs bedeckt. Perlglänzende Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 82°; spec. Gew. bei 16° 0·961 (89, 90). Geht beim Erhitzen mit Kalikalk auf 250° (91) unter Wasserstoffentwickelung in

Cerosinsäure, $C_{24}H_{68}O_2$ (92). Schmp. 93·5° über.

Cetrarsäure, $C_{18}H_{16}O_8$;$C_{30}H_{30}O_{12}$ (93 a), findet sich im isländischen Moos. Glänzende, haarfeine Krystalle(?), die gegen 200° sich zersetzen. Schmeckt intensiv und rein bitter. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, schwer in kaltem und in Aether. Die Lösungen der Säure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft. — Die trockene Säure absorbirt Ammoniak gemäss der Formel $(NH_4)_2C_{18}H_{14}O_8$; dieses Salz giebt mit Bleiacetat einen gelben, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von Pb $C_{18}H_{14}O_8$ (93). Die Säure ist zweibasisch (93 a).

Chicaroth, $C_8H_8O_3$. Die Eingeborenen Guyana's und Brasiliens gewinnen aus den Blättern von *Bignonia Chica* Humb., indem sie dieselben mit Wasser übergossen gähren lassen, ein in blutrothen Kuchen als *Chica, Carajuru, Carucru*, oder *Vermeilon americanum* in den Handel kommendes Farbmaterial, aus dem ein rother Farbstoff, das Chicaroth, auf verschiedene Weise (102, 103) dargestellt werden kann. — Unlöslich in Wasser, wenig und mit gelber Farbe in Aether, leicht mit rubinrother Farbe in Alkohol. Ebenso wird es von ätzenden und kohlensauren Alkalien gelöst und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es geschwärzt, von Salpetersäure beim Erwärmen in die isomere Anissäure verwandelt. Beim Digeriren mit Kali, Glykose, Wasser oder Alkohol im verschlossenen Gefässe entsteht eine violette Lösung, die sich an der Luft rasch bräunt und durch Salzsäure rothgelb gefärbt wird.

Chinaroth, $C_{28}H_{22}O_{14}$ (107), findet sich in allen Chinarinden, am reichlichsten in den rothen. Es entsteht darin ohne Zweifel aus der Chinagerbsäure (s. Gerbsäuren), die schon beim Stehen ihrer wässrigen Lösung an der Luft, leichter beim Kochen mit verdünnten Säuren Chinaroth als Zersetzungsproduct liefert (104).

Das Chinaroth ist eine amorphe, bald heller, bald dunkler rothbraune, geruch- und geschmacklose Substanz; leicht löslich in Alkohol und in Aether, in wässrigen Alkalien, Ammoniak und concentrirter Essigsäure. Die ammoniakalische Lösung fällt Chlorcalcium, Magnesia und Thonerdesalze, sowie Brechweinstein schön roth, auch Leim auf Zusatz von Weingeist. Bei der trocknen Destillation entsteht Pyrogallussäuse, ein brenzliches Oel und eine carminrote, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche Substanz (105, 106).

Chinesischer oder vegetabilischer Talg aus der Schale der Beeren von *Stillingia sebifera* besteht aus Palmitin- uud Oelsäureglycerid. Schmp. 37°—44·4° (108).

Chinovaroth, $C_{12}H_{12}O_5$, (109) $C_{20}H_{20}O_8$ (110), ist eine fast schwarze, harzähnliche, zu dunkelrotem Pulver zerreibliche Substanz. Es ist das Phlobaphen (Rindenfarbstoff) der *China nova*.

Chinovige Säure, $C_{24}H_{38}O_5$ (111), findet sich in den grünen Theilen von

Thuja occidentalis L., sowie auch in den Nadeln von *Pinus sylvestris* L. — Weisse oder schwach gelbliche, spröde Masse, die, zerrieben, ein stark elektrisches Pulver liefert.

Chiratin, $C_{26}H_{48}O_{15}$, findet sich neben Opheliasäure in der *Ophelia Chirayta* GRIESEB. Es ist ein harziger, neutral, intensiv bitter schmeckender, FEHLING'sche Lösung nicht reducirender, durch Gerbsäure fällbarer Bitterstoff, der durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure in amorphes, durch Gerbsäure nicht fällbares Chiratogenin, $C_{13}H_{24}O_3$, Opheliasäure und Wasser gespalten wird.

Chrysin, $C_{15}H_{10}O_4$, ein gelber Farbstoff, der sich in den Knospen von *Populus nigra, pyramidalis* und *balsamea* findet (112). — Gelbe, glänzende, tafelförmige, sublimirbare Krystalle. Schmp. 275° (112).

Lösungen von Chrysin in Alkohol geben mit Brom, Jod und Chlor Disubstitutionsproducte. Concentrirte Salpetersäure erzeugt ein Dinitrochrysin, $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$. Durch concentrirte Kalilauge entsteht in der Wärme Benzoësäure, Essigsäure, Phloroglucin neben sich verflüchtigendem Methylphenylketon.

Sein Methylester, »Tectochrysin« gen., $CH_3O \cdot C_{15}H_9O_3$, findet sich ebenfalls in den Pappelknospen. — Monokline schwefelgelbe Krystalle. Schmp. 163 bis 164°. Er entsteht auch aus Chrysin, Methyljodid und Aetzkali. Mit Brom entsteht $C_{16}H_{10}Br_2O_4$.

Aethylester, $C_2H_5O \cdot C_{15}H_6O_3$. Seideglänzende dünne Nadeln. Schmp. 146°.

Isoamylester, $C_5H_{11}O \cdot C_{15}H_4O_3$. Dünne Nadeln. Schmp. 125° (112).

Cinchocerotin, $C_{27}H_{48}O_2$. Schmp. 130° (113).

Cnicin, $C_{42}H_{56}O_{15}$ (114), wird aus den Blättern von *Cnicus benedictus* GAERTN gewonnen; es soll sich auch in *Centaurea Calcitrapa* L., und in vielen anderen Cynarocephalen unter den Synantheren finden (115). — Wasserhelle, seideglänzende Nadeln, von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmack. Rechtsdrehend (116): $[\alpha]r = 130° 68'$.

Cocawachs, $C_{33}H_{36}O_2$ (117), in den Blättern von *Erytroxylon Coca* enthalten, bildet weisse Körner (aus Alkohol). Schmelzpunkt 70°.

Coccognin, $C_{20}H_{22}O_8$, findet sich in dem Samen von *Daphne Mezereum* (395). — Farblose, sublimirbare Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen.

Cocculin, $C_{19}H_{26}O_{10}$, aus *Anamirta Cocculus* (identisch mit *Anamirtin?*) (118).

Collutannsäure, $C_{14}H_7O_9$ (119) ist die Gerbsäure der *Calluno vulgaris* SALISB.

Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$, ist in der Wurzel von *Jateorrhiza palmata* MEERS enthalten (120) und z. Thl. in deren Zellen in Krystallen abgelagert (121). — Weisse, durchscheinende Säulen oder feine Nadeln des orthorhombischen Systems (122); geruchlos, neutral, sehr bitter. Schmp. 182°. Wird u. a. von wässrigen Alkalien gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Columbosäure, $C_{21}H_{22}O_6$ (lufttrocken), findet sich ebenfalls in der Columbowurzel. Die Säure bildet ein amorphes, blassstrohgelbes Pulver.

Conessin $C_{25}H_{22}NO$ ist ein Alkaloid aus der Rinde von *Wrightia antidysenterica* R. BR. s. *Nerium antidysentericum* L. (124). — Amorph. Wirkt auf das Gehirn ähnlich wie Morphium, jedoch in geringeren Dosen.

Convicin, $C_{10}H_{14}N_3O_7 + H_2O$ (?), findet sich in den Wickensamen. — Rhombische Blättchen.

Cornin, Bitterstoff aus der Wurzelrinde von *Cornus florida*. — Atlasglänzende Krystalle (396).

Cotoïn, $C_{22}H_{18}O_6$, findet sich in der echten Cotorinde.

Darstellung: Die gröblich gepulverte Rinde wird mit kaltem Aether extrahirt, die Lösung mit Petroleumäther gemischt, wodurch eine schwarzbraune, ölig-harzige Substanz abge-

schieden wird, und die Lösungsmittel verdunstet. Die ölig-harzige Masse liefert nach dem Auskochen mit Kalkwasser und Versetzen der dadurch erzielten Lösung mit Salz- oder Essigsäure noch Abscheidungen von Cotoïn. Gereinigt wird das so erhaltene Rohcotoïn durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und durch Thierkohle.

Das Cotoïn bildet blassgelbe, meist gekrümmte Prismen oder (aus Alkohol) grosse Prismen und Tafeln von brennend beissendem Geschmack. Schmp. 130°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, sowie in ätzenden, kohlensauren und schwefligsauren Alkalien, aus welchen Lösungen das Cotoïn durch Säuren und Kohlendioxyd wieder gefällt wird. In Petroleumäther ist Cotoïn nahezu unlöslich. Concentrirte Salpetersäure färbt blutroth; concentrirte Schwefelsäure braungelb; die neutral reagirende wässrige Lösung reducirt Silber- und Goldsalze, sowie in der Wärme FEHLING'sche Lösung.

Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure, sowie durch Schmelzen mit Kali entsteht Benzoësäure. Durch wiederholte Behandlung des Rohcotoïn mit kochendem Wasser bilden sich blättrige Krystalle, Dicotoïn, $C_{44}H_{34}O_{11}$, vom Schmp. 74—77°, die als Anhydrid des Cotoïns aufgefasst werden, und die durch Kalihydrat wieder zu Cotoïn werden (232, 233, 234).

Derivate des Cotoïns: Tribleicotoïn, $C_{22}H_{12}Pb_3O_6$, gelber amorpher Niederschlag.
Tribromcotoïn, $C_{22}H_{12}Br_3O_6$. Gelbe Prismen. Schmp. 114°.
Triacetylcotoïn, $C_{22}H_{15}O_3(C_2H_3O)_3$, Prismen. Schmp. 94°.

Paracotoïn, $C_{19}H_{12}O_6$ (232, 233, 234), findet sich in der Paracotorinde — wie die Cotorinde aus Bolivia eingeführt — neben Oxyleucotin, Leucotin, Dibenzoylhydrocoton. Man extrahirt die zerkleinerte Rinde mit Aether, destillirt letzteren ab und krystallisirt den krystallinisch erstarrenden Rückstand aus Alkohol um. Es scheidet sich dann zuerst Paracotoïn aus. — Dasselbe bildet blassgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 152°, ist sublimirbar, von neutraler Reaktion, geschmacklos und ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Es löst sich in Aether, Chloroform, siedendem Alkohol, Aceton und Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es

Paracumarhydrin (farblose, nach Cumarin riechende, bei 82—83° schmelzende Blättchen) und

Paracotoïnsäure, $C_{19}H_{14}O_7$ (fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether). Durch Schmelzen mit Kali zerfällt Paracotoïn in Ameisensäure und Protocatechusäure.

Hydrocotoïn, $C_{15}H_{14}O_4$, bleibt zuletzt in der Mutterlauge des obigen Krystallgemisches und wird derselben durch Kalilauge entzogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt. — Blassgelbe, grosse, neutrale Prismen, die besonders leicht in Chloroform löslich sind. Schmp. 98°. Concentrirte Salzsäure erzeugt Benzoësäure und Methylchlorid; schmelzendes Kali Benzoësäure und geringe Mengen von Hydrocoton.

Dibenzoylhydrocoton, $C_{32}H_{32}O_8$, ebenfalls aus der Paracotorinde durch fractionirte Krystallisation der daraus mit Aether extrahirten Bestandtheile gewonnen, bildet weisse Prismen. Schmp. 113°; unzersetzt flüchtig, leicht löslich in siedendem Alkohol. Durch Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Hydrocoton (45 $\frac{8}{0}$).

Cortepinitannsäure, $C_{16}H_{14}O_7$ (111).

Coriamyrtin, $C_{30}H_{36}O_{10}$, Bitterstoff der Blätter und Früchte von *Coriaria myrtifolia* L. — Weisse, geruchlose, sehr bittere Prismen von neutraler Reaktion. Schmp. 220°. Die weingeistige Lösung ist rechtsdrehend (annähernd $[\alpha]_j = +$

24·5°). Giftig. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser bei Luftabschluss entsteht eine amorphe zweibasische Säure, $C_{30}H_{48}O_{16}$. Brom erzeugt ein Disubstitutionsprodukt, das in Nadeln krystallisirt (125).

Cubebin, $C_{10}H_{10}O_3$ (1), findet sich zu etwa 2·5 § in den Cubeben. — Feine, weisse Nadeln oder seideglänzende Blättchen, von neutraler Reaction, ohne Geruch und für sich geschmacklos, in weingeistiger Lösung aber bitter schmeckend. Schmp. 120°; 125—126° und bei 110° wieder zu einer harzigen Masse erstarrend. Die Chloroformlösung dreht links. Concentrirte Schwefelsäure löst blutroth, die Farbe geht auf Zusatz von Kaliumbichromat in braun und beim Erwärmen in dunkelgrün über. Phosphorpentoxyd färbt blau, später violett. Salpetersäure liefert Oxal- und Pikrinsäure; salpetrige Säure krystallinisches Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$ — hellgelbe Nadeln, die in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe löslich sind. — Brom liefert in Chloroformlösung des Cubebins in Xylol lösliches Tribromcubebin, $C_{10}H_7Br_3O_3$. — Mit Benzoylchlorid entsteht der Ester $CH_2 \cdot O_2 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_4 \cdot O \cdot C_7H_5O$, der feine, seideglänzende, bei 147·5° schmelzende Krystalle bildet. — Bei 4stündigem Erhitzen auf 140° von gleichen Gewichtstheilen Cubebin und entwässertem Natriumacetat mit dem doppelten Gewichte Acetanhydrid entsteht die bei 78° schmelzende krystallinische Verbindung $C_{20}H_{18}O_5$ (398).

Beim Schmelzen von Cubebin mit Kali entsteht Kohlendioxyd, Essigsäure und Protecatechusäure.

Cubebensäure, findet sich ebenfalls in den Cubeben; ist amorph; unlöslich in Wasser; zweibasisch. Nur ihre Alkalisalze lösen sich in Wasser.

Cyclopin, $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$, kommt in Cyclopia-Arten (am Cap der guten Hoffnung) vor; es wird durch Säuren gespalten in Zucker und Cyclopiaroth (399).

Cyclopiofluorescin, $C_{14}H_{18}O_{12}$, ist krystallynisch und fluorescirt in alkalischer Lösung grün (399).

Oxycyclopin, $C_{25}H_{30}O_{16}$, wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und Oxycyclopiaroth (399).

Decamala-Gummi aus *Gardenia lucida* KORB. und *G. resinifera* ROTH. ist frisch von Honigconsistenz und sehr widerwärtigem Geruch, älter ist es hart, dunkelbraun und riecht auf frischem Bruch nach Katzenharn. Aus dem heissbereiteten, alkoholischen Auszuge scheiden sich beim Erkalten zuerst gelbe Flocken, dann bei weiterem Verdunsten im Vacuum lange, goldgelbe, glänzende Krystalle von Gardenin ab (138).

Dikafett, aus den Mandeln von *Mangifera gabonensis*, AUBR. LEC. (Afrika), gleicht dem Cacaofette, schmilzt bei 30—33° und enthält Laurinsäure und Myristinsäure.

Ecbalin, Elaterinsäure, $C_{20}H_{34}O_4$ (?), ist in *Ecbalium officinale* enthalten (139). — Gelbes weiches Harz, von stark bitterm und kratzendem Geschmack.

Echicerin, $C_{30}H_{48}O_2$ (140), findet sich in der Ditarinde, der Rinde von *Echites scholaris* L. und wird durch Ausziehen derselben mit Alkohol gewonnen. — Kleine Nadeln. Schmp. 157°. Sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn, Chloroform, Benzol; bei 15° in 1990 Thln. 80 § Alkohol. Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0·72) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +63·75°$. Trägt man in die warme Lösung von Echicerin in Ligroin Natrium ein, so entsteht allmählich Echicerinsäure. Trägt man in die Chloroformlösung Brom ein, so entsteht $C_{30}H_{47}BrO_2$. Schmp. 116°.

Echicerinsäure, $C_{30}H_{46}O_4$, ist amorph.

Echikautschin, $C_{25}H_{40}O_2$, wird mit Ligroïn der Ditarinde entzogen. — Es ist eine bernsteingelbe, zähe Masse, die unter 0° spröde wird. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol, kaum in kochendem Alkohol, nicht in Kalilauge.

Echiteïn, $C_{42}H_{70}O_2$ (140), bildet Nadeln oder Prismen vom Schmp. 195°; sehr leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Ligroïn und Aceton; bei 15° in 960 Thln. Alkohol von 80 ⅌. Rechtsdrehend: für die ätherische Lösung aus $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +88°$. Es ist indifferent. Durch Eintragen von Brom in die Chloroformlösung von Echiteïn entsteht

Tribromechiteïn, $C_{42}H_{67}Br_3O_2$, ein gelbes Pulver, das sich aus kochendem Alkohol als Gallerte abscheidet. Schmp. 150°.

Echitin, $C_{32}H_{52}O_2$, bildet Blättchen vom Schmp. 170°. Sehr leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform, sehr viel weniger in Aether, Aceton und Ligroïn. Bei 15° löst es sich in 1430 Thln. 80 ⅌ Alkohol. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D$ (Lösung in Aether und $p = 2$) $= +72\cdot72°$. Es ist indifferent. Bildet mit Brom $C_{32}H_{51}BrO_2$, das bei 100° schmilzt.

Echiterin (140) $C_{35}H_{56}O_2$, ist amorph. Schmp. 52°. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Ligroïn, kochendem Aceton und heissem Alkohol. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ (für ätherische Lösung und $p = 2$) $= +54\cdot82°$.

Mit dem Echicerin und dem Echiretin gleich zusammengesetzte und in den Eigenschaften übereinstimmende Harze fand HEINTZ (POGG. Ann. 65, pag. 240) in der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (*Galactodendron americanum* RTH.).

Elaterin, $C_{20}H_{28}O_5$, Bitterstoff des Fruchtsaftes von *Ecbalium officinale* NEES s. *Momordica Elaterium* L. (141). — Farblose, glänzende, sechsseitige Tafeln, geruchlos, von sehr bitterem und scharfem Geschmack und neutraler Reaction. Es schmilzt unter Gelbfärbung bei 200° und erstarrt wieder zu einer gelblichen, amorphen Masse (142). Löslich in kaustischen Alkalien, daraus durch Säuren wieder abzuscheiden.

Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung weisser, stechend riechender Dämpfe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe; Wasser fällt daraus eine braune Substanz. Wird es mit Salzsäure eingedampft, so wird es durch concentrirte Schwefelsäure amaranthroth. Es wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten (143). — Es wirkt drastisch und, selbst in kleinen Dosen, toxisch.

Vegetabilisches Elfenbein heisst das anfangs flüssige, später steinharte Endosperm (Sameneiweiss) von *Phytelephas macrocarpa*; dasselbe wird zu Dreherarbeiten etc. benutzt.

Erlenfarbstoff, $C_{54}H_{28}O_{22}$ (bei 130°), ist der Farbstoff von *Alnus glutinosa* GAERTN. (144). Er stellt eine braune, harzartige, zum rothbraunen Pulver zerreibliche Masse dar. Bei der trocknen Destillation bildet er Brenzcatechin; beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure, Phloroglucin und Essigsäure. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Farbstoff in Zucker und Erlenroth, $C_{46}H_{19}O_{13}$, gespalten.

Erythrin, $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$, findet sich in verschiedenen Roccellaarten, namentlich in *R. Montagnei* (145, 146), *R. fuciformis* (157). — Es bildet mikrokrystallinische, kugelige Massen; verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Die letztere Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in braunroth übergeht. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und Pikroerythrin; mit Alkoholen, namentlich leicht mit Fuselöl (148), in Orsellinsäureester und Pikroerythrin. Löst sich unzersetzt in Kalkmilch, doch zersetzt sich die Lösung schon nach wenigen Tagen; beim Kochen mit Kalk tritt Zersetzung ein in Kohlendioxyd, Orcin und Erythrit (149): $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4 + 2CO_2$.

Pikroerythrin, $C_{12}H_{16}O_7+3H_2O$, bildet seideglänzende Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Schmp. 158°. Sehr bitter; zerfällt mit Kalkwasser in Kohlendioxyd, Orcin und Erythrit.

β-Erythrin, $C_{21}H_{24}O_{10}+H_2O$, findet sich in einer verkümmerten Art von *Roccella fuciformis* (149, 150). — Undeutlich krystallinische, kugelige Massen. — Schmp. 115—116°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Orsellinsäure (bezw. -Ester) und

β-Pikroerythrin, $C_{13}H_{16}O_6$ — Nadeln — das beim Kochen mit Baryt in Kohlendioxyd, β-Orcin und Erythrit zerfällt.

Erythrocentaurin, $C_{27}H_{24}O_8$, ist ein Bitterstoff, der sich in *Erythraea centaureum* Pers. (151), *E. chilensis* Pers. s. *Chironia chilensis* U. (152) und in *Sabattia vulgaris* findet (153). — Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction, die bei 136° schmelzen. In direktem Sonnenlichte färben sie sich schnell rosa und dann lebhaft roth, ebenso bei der Einwirkung anderer sauerstofffreier Gase. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen auf 130°. In kaltem Wasser schwer (in 1630 Thln.) löslich. Chemisch ziemlich wenig reaktionsfähig.

Erodin, $C_{12}H_{13}NO_{12}$, Alkaloid in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* Mart. (154).

Essigsäure-Sycocerylester, $C_{20}H_{32}O_2 = C_{18}H_{29}\cdot O\cdot C_2H_3O$, findet sich neben Sycoretin im Harze der in New South Wales wachsenden *Ficus rubiginosa*. — Dünne, glimmerartige Blättchen (aus Alkohol), flache, sechsseitige, spröde Tafeln (aus Aether), die beim Reiben sehr stark elektrisch werden. Es schmilzt bei 118—120°, erstarrt aber erst wieder bei 80° zu einer nur langsam krystallinisch werdenden Masse; es ist unzersetzt destillirbar; von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser, sonst löslich in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln. Kochende Kalilauge ist ohne Einfluss, Natriumalkoholat dagegen verseift unter Bildung von Sycocerylalkohol, $C_{18}H_{30}O$, der dünne, wawellitartig gruppirte Krystalle vom Schmp. 90° bildet.

Eugenin, $C_{10}H_{12}O_2$ (155, 156), scheidet sich allmählich aus dem über Gewürznelken destillirten, trüben, mit ätherischem Oele überladenen Wasser ab. Es bildet zarte, weisse, durchsichtige, perlglänzende Blättchen ohne Geschmack und von zartem Nelkengeruch, die beim Aufbewahren gelblich werden und sich mit kalter Salpetersäure blutroth färben (157).

Eulysin, $C_{24}H_{36}O_3$ (158).

Euphrastammsäure, Gerbsäure aus *Euphrasia officinalis* L. — Bleisalz, $C_{32}H_{30}O_{21}$, 3PbO (159.)

Everniin, $C_6H_{14}O_7$, Kohlehydrat aus *Evernia Prunastri* (160). — Gelblich weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser aufquillt, in heissem Wasser, wie in verdünnten Säuren und Aetzalkalien sich leicht löst, in Alkohol und Aether aber unlöslich ist. Die wässrige, opalisirende Lösung wird durch Eisessig in grossem Ueberschuss (wie Glycogen) gefällt; sie giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, nicht aber durch Speichel, wird das Everniin rasch in Glycose umgewandelt (160).

Evernsäure, $C_{17}H_{16}O_7$, findet sich neben Usninsäure in der *Evernia Prunastri* Ach. — Sie bildet kleine, weisse, kugelig zusammengehäufte, geruch- und geschmacklose, sauer reagirende Krystalle, die bei etwa 164° schmelzen und in kaltem Wasser unlöslich sind. Von ihren nach der Formel $C_{17}H_{15}MO_7$ zu-

sammengesetzten Salzen wurden das Kalium- und das Baryumsalz krystallisirt erhalten (161, 162).

Bei der trockenen Destillation liefert die Evernsäure brenzliches Oel und ein Sublimat von Orcin. Mit wässrigem Chlorkalk färbt sie sich gelblich; mit überschüssigem Ammoniak an der Luft allmählich dunkelroth. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder alkalischen Erden zerfällt sie rasch in Kohlendioxyd, Orcin und

Everninsäure, $C_9H_{10}O_4$, die der Orsellinsäure homolog ist; farblose Nadeln und Blättchen. Schmp. 157°. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert sie ein Nitroproduct

Evernitinsäure, $C_6H_8(NO_2)_2O_4$, welche in blassgelben oder weissen, in Wasser schwierig, in Alkohol und Aether leicht löslichen, die Haut gelb färbenden Krystallen erhalten wird.

Fichtenharz, wird aus der Fichte (Rothtanne, *Pinus Abies*) in Frankreich, aus *Pinus Pinaster* gewonnen, und führt dort den Namen *Galipot*. Dasselbe besitzt eine trübe Beschaffenheit, blassgelbe bis braune Farbe, körnige, unter Umständen auch mehlige Beschaffenheit und ist je nach Alter weich bis hart. Es besteht aus wenig Oel und einem Gemenge von amorphem und krystallisirbarem Harze.

Galangin, $C_{15}H_{10}O_5+H_2O$, findet sich neben Alpinin und Kaempferid (s. d.) in der *Radix Galangae*, von *Alpinia officinarum* (400). — Hellgelbe, schmale, sechsseitige Tafeln (aus absolutem Alkohol) oder, bei langsamer Abscheidung mit ½ Mol. Krystallalkohol, in flachen, an der Luft bald verwitternden Säulen; gelblichweisse Nadeln mit $1H_2O$ (aus 60—80 ℔ igem Alkohol). Schmp. 214 bis 215°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht in Aether, wenig löslich in siedendem Chloroform und in Benzol. 1 Thl. löst sich in 68 Thln. kaltem 90 proc. Alkohol; in 34 Thln. absolutem Alkohol. Alkalien, und in geringer Menge auch Soda, lösen mit gelber Farbe; desgleichen rauchende Schwefelsäure. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein rother Farbstoff, der durch Säuren aus der Lösung gefällt wird.

Beim Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·18 und beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Oxalsäure. Das Galangin verbindet sich mit Basen. Durch Fällen einer heissen alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung entsteht ein amorpher, orangegelber Niederschlag $Pb \cdot C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°).

Galam- oder Bamboucbutter wird aus den Früchten von *Bassia obovata*, FORST., vielleicht auch von *B. longifolia*, L., gewonnen. Es ist ein mildes, schwach gewürzhaft schmeckendes, bei ca. 29° schmelzendes, völlig verseifbares Fett.

Galitannsäure, $C_7H_8O_5$, findet sich im Kraute von *Galium verum*, L. und G. Aparine L. (168).

Gallactucon, $C_{14}H_{24}O$, wird aus dem französischen Lactucarium von *Lactuca altissima* durch Auskochen mit Wasser und verdünntem Alkohol, später mit 90 ℔ Alkohol dargestellt. Es bildet Warzen. Schmp. 296°. Liefert mit Phosphorpentasulfid einen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{22}$. Schmp. 241° (169).

Gardenin, $C_{14}H_{12}O_6$ (170), wird aus dem Decamale-Gummi (von *Gardania lucida*) durch Alkohol extrahirt (s. o). — Lange, goldgelbe, glänzende Krystalle (aus Chloroform). Schmp. 163—164°. Geht durch Salpetersäure in

Gardeniasäure, $C_{14}H_{10}O_6$, über, einem bei 223° schmelzenden, chinonartigen Körper, der ein Diacetylderivat liefert und durch Schwefeldioxyd in Hydrogardeniasäure übergeführt wird.

Gelbschotengerbsäuren (172), $C_{23}H_{36}O_{17}$ und $C_{46}H_{58}O_{27}$, finden sich in den chinesischen Gelbschoten, die wahrscheinlich von *Gardenia grandiflora*, Lour., stammen. Erstere erhält man, wenn man die zerstossenen Schoten mit 40proc. Alkohol extrahirt, den Auszug im Kohlensäurestrome verdunstet, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, filtrirt und durch Ueberführung ins Bleisalz und Zerlegen desselben durch Schwefelwasserstoff die Säure isolirt. Sie ist amorph, braungelb und färbt Eisenchlorid grün.

Die zweite Säure wird den Früchten nach der Erschöpfung mit Weingeist durch Wasser entzogen.

Gentiansäure, Gentisin, Gentianin, $C_{14}H_{10}O_5$ (176) $=(OH)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}$ findet sich in der rothen Enzianwurzel, der Wurzel von *Gentiana lutea*, L., (172). — (173, 174, 175). — Sie bildet lange, blassgelbe, seideglänzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction, die über 300° z. Thl. unzersetzt sublimiren. Löslich in 62·5 Thln. kochenden, absoluten Alkohols. Es ist eine zweibasische Säure, deren Alkalimetallsalze krystallisirbar sind.

Sie reducirt Silbersalze. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure. Beim Behandeln mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·43 entsteht Dinitrogentiansäure, $C_{14}H_8(NO_2)_2O_5 + H_2O$, als grünes Pulver; beim Eintragen in rauchende Salpetersäure bildet sich Trinitrogentiansäure, $C_{14}H_7(NO_2)_3O_5$, als hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. Durch schmelzendes Kali zerfällt die Gentiansäure in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure.

Glaucin, Base aus dem Kraut *Glaucium luteum*, Scop. (179).

Glaucopikrin, krystallinisches Alkaloid aus der Wurzel von *Glaucium luteum* (179).

Globularesin, $C_{20}H_{36}O_8$ (?), ist das wohlriechende Harz der Blätter von *Globularia Alypum*, L. (180).

Globularin, $C_{30}H_{44}O_{14}$ (?), ist der Bitterstoff der Blätter von *Globularia Alypum* (180). — Es ist ein weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Pulver, das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Globularetin, $C_{12}H_{14}O_3$, und Paraglobularetin, $C_{12}H_{16}O_4$, zerfällt.

Globularitannsäure (180), findet sich ebenfalls in den Blättern von *Globularia Alypum*. Bleisalz, $C_{16}H_{12}O_{14}\cdot 2PbO$.

Gomartharz, von *Bursera gummifera*, Jacq., in Westindien und Südamerika, ist weiss, fest, von krystallinischer Textur, riecht terpentin- und elemiartig; giebt beim Destilliren mit Wasser ca. 5 Proc. reinen, farblosen, terpentinartig riechenden Campher (181).

Glycyphyllin, $C_{21}H_{24}O_9 + 3H_2O$ oder $+ 4\frac{1}{2}H_2O$ (401), findet sich in den Blättern von *Smilax Glycyphylla* (Australien). — Grosse Prismen, die bei 110 bis 115° sich zu zersetzen beginnen und bei 175—180° schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol; etwas löslich in Aether, nicht in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Es löst sich in Alkalien. Durch Bleiessig (nicht durch Bleizucker) wird es gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$ und Isodulcit $C_6H_{14}O_6$.

Gymnensäure, $C_{32}H_{55}O_{12}$ (408), Glycosid aus den Blättern von *Gymnena sylvestre*. — Amorph. Schmp. etwa bei 60°. Giebt mit Schwermetallen Salze. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein dunkles Harz aus, und das Filtrat reducirt Fehling'sche Lösung. Die Säure hebt das Vermögen der Zunge, Süsses zu schmecken, auf.

Guacin ist der wirksame Bestandtheil der Blätter der im tropischen Amerika wachsenden *Mikania Guaco*, H. B. K., die in ihrer Heimat als Heilmittel gegen thierische Gifte (namentlich Schlangengifte), grossen Ruf geniesst und auch bei uns besonders gegen Cholera versucht worden ist (182, 183).

Guajakgelb ist der gelbe Farbstoff des Guajakharzes (184). Krystalle.

Guttapercha ist der Milchsaft von *Dichopsis Gutta*, LINDL. (Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung siehe diese Encyklopädie; WITTSTEIN, Pharmakognosie, pag. 291). Die Guttapercha enthält (185) 75—82% des Kohlenwasserstoffs Gutta, 14—16% Alban, 4—6% Fluavil, ausserdem etwas Salze, Fett, flüchtiges Oel und Farbstoff. — Die Gutta bleibt als Rückstand, wenn man mechanisch gereinigte, zerkleinerte Guttapercha so lange mit kaltem Aether oder siedendem absolutem Alkohol behandelt, als diese noch etwas aufnehmen, aus dem Alkohol krystallisirt beim Erkalten das Alban heraus, während Fluavil gelöst bleibt.

Die Gutta, $C_{20}H_{32}$; $(C_4H_7)_x$; $C_{20}H_{30}$ (186, 187), ist ein weisses Pulver, das schon unter 100° durchsichtig wird, bei 150° völlig schmilzt und bei höherer Temperatur sich zersetzt. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Absorbirt an der Luft begierig Sauerstoff, wobei Ameisensäure erzeugt wird.

Das Alban, $C_{10}H_{16}O$, ist eine leichte, pulverige, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse, die bei 140° (160—180°) schmilzt, sich reichlich in kochendem Alkohol, leicht auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl löst.

Das Fluavil (188), $C_{20}H_{32}O$, ist in den genannten Lösungsmitteln noch leichter löslich als das Alban und bleibt nach dem Verdunsten derselben als citronengelbe, amorphe, brüchige Masse zurück, die bei 50° teigig wird und bei 100—110° schmilzt (189).

Hederasäure, $C_{16}H_{26}O_4$ (190), findet sich neben Hederagerbsäure im Epheu, *Hedera Helix;* erstere ist in Wasser unlöslich, letztere löslich, worauf die Methode der Gewinnung beider Säuren beruht (191, 192). Die Hederasäure bildet feine, weisse, weiche Nadeln und Blättchen, ohne Geruch, von stark kratzendem Geschmack und schwach saurer Reaction. Sie zersetzt sich beim Erhitzen; unlöslich in Wasser und Aether, löst sie sich in Alkohol. Sie treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Ihre Salze sind — mit Ausnahme des aus Alkohol krystallisirenden Silbersalzes — amorph und in Wasser nahezu unlöslich.

Die Hederagerbsäure ist amorph; sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün.

Himbeercampher bildet sich auf dem über ausgepressten Himbeeren abdestillirten Wasser nach längerem Stehen in weissen Flocken, die aus Aether in kleinen Blättchen krystallisiren (193).

Hopfengerbsäure, $C_{25}H_{24}O_{13}$ (194), aus *Humulus Lupulus.* Wird mit Eisenchlorid grün und reducirt alkalische Kupferlösung. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, spaltet sie Zucker ab; mit Kali geschmolzen, bildet sie Phloroglucin und Protocatechusäure. Sie fällt Leimlösungen nicht und geht beim Erhitzen auf 120—130° unter Wasserabgabe, auch bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Rothfärbung in das »Phlobaphen der Hopfenzapfen«, $C_{50}H_{46}O_{25}$, über, das auch fertig gebildet im Hopfen vorkommen soll.

Hopfenbitter, $C_{29}H_{46}O_{10}$ (195), der Bitterstoff des Hopfens, findet sich in den Zapfen zu 0·004%, in den Drüsen zu 0·11% Aus letzteren wird er dargestellt, indem dieselben mit Quarzsand vermischt, mit kaltem Wasser erschöpft werden. — Der Bitterstoff ist hellgelb, amorph, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in

Lupuliretin, $C_{10}H_{16}O_4$, und Lupulinsäure, $C_{48}H_{82}O_{19}$; ersteres ist ein braunes, amorphes, aromatisch riechendes Harz; die letztere giebt ein krystallinisches Baryumsalz.

Hopfenwachs findet sich vorzugsweise in den Hopfendrüsen; es besteht aus palmitinsaurem Myricyl und Palmitinsäure-Melissinester.

Hydrocarotin, $C_{18}H_{30}O$, findet sich in der Wurzel der cultivirten *Daucus Carota*, L. (196). Es bildet farblose, seideglänzende, dünne, weiche und sehr biegsame Blättchen ohne Geruch und Geschmack, die auf Wasser schwimmen, ohne sich zu benetzen, bei 100° hart und brüchig, in wenig höherer Temperatur gelblich und weich werden und dann bei 126·5° schmelzen; sie erstarren darnach harzartig und sind nicht mehr krystallisirt zu erhalten. Unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rubinrother Farbe, Wasser fällt das Hydrocarotin daraus amorph. Mit Salpetersäure und den Halogenen entstehen amorphe Substitutionsprodukte. Aus Bromhydrocarotin, $C_{18}H_{27}Br_3O$, entsteht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali ein bromfreier, gelbrother, in Schwefelkohlenstoff mit dunkelrother Farbe sich lösender Körper (Carotin?).

Verdünnte Alkalien, Säuren und Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung auf Hydrocarotin.

Hydroelaterin, $C_{20}H_{30}O_6$ (?), aus *Cibalium officinale*. Gelb, amorph (197).

Hypogaeasäure, $C_{16}H_{30}O_2$, findet sich als Glycerid in den Früchten von *Arachis Hypogaea* (198). — Sie bildet sich bei der Oxydation von Axinsäure, $C_{18}H_{28}O_2$, an der Luft (199).

Darstellung. Man verseift das aus den Früchten von *Arachis Hypogaea* gewonnene »Erdnussöl« mit schwacher Natronlauge und löst die freien Säuren in möglichst wenig heissem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt Arachinsäure. Das Filtrat verdampft man im Wasserstoffstrome, presst den Rückstand aus und löst in wenig heissem Alkohol. Das wiederholt man, so lange noch Arachinsäure auskrystallisirt. Schliesslich behält man im Abdampfrückstande kleine Krystalle von Hypogaeasäure (200).

Die Säure bildet nadelförmige Aggregate. Schmp. 33°. Giebt bei der trockenen Destillation Sebacinsäure; oxydirt sich an der Luft.

Das Baryumsalz, $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$, und das Kupfersalz, $Cu(C_{16}H_{29}O_2)_2$, sind körnig-krystallinische Niederschläge.

Der Aethylester, $C_{16}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$, ist ein nicht flüchtiges, in Alkohol sehr schwer lösliches Oel.

Leitet man in Hypogaeasäure salpetrige Säure (201) oder erwärmt man sie mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zum Auftreten rother Dämpfe (200), so geht sie in die isomere

Gaïdinsäure, eine krystallinische, bei 39° schmelzende Masse, über. Ihr Aethylester, $C_{16}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$, ist blättrig, in Alkohol ziemlich schwer löslich, unzersetzt flüchtig.

Beide isomere Säuren addiren direkt 2 At. Brom.

Bromhypogaeasäure, $C_{16}H_{29}BrO_2$, entsteht aus Dibrompalmitinsäure und alkoholischem Kali; sie verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure (200).

Dibromhypogaeasäure, $C_{16}H_{28}Br_2O_2$, wird aus Palmitolsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, und 2 At. Brom dargestellt (200).

Japanisches Wachs (202), Japantalg von *Rhus Toxicodendron*. Schmelzpunkt 42—52°. Spec. Gew. 0·97—0·98. Besteht vorzugsweise aus Palmitinsäureglycerid. Kommt von Ost- und West-Indien, Brasilien und Japan in grossen, runden Kuchen in den Handel.

Icicaharz von Icica-Arten aus Cayenne, bildet gelbweisse Stücke oder

durchsichtige Körner von angenehmem Geruch. Es besteht aus einem amorphen Harze, dem Colophan, und zwei krystallisirbaren, dem Brean und Icican (203).

Ilixanthin, $C_{17}H_{22}O_{11}$ (204), ist ein gelber Farbstoff, der sich spärlich in den im Januar, dagegen reichlich in den im August gesammelten Blättern von *Ilex aquifolium* findet. — Er bildet strohgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 198° schmelzen; und in heissem Wasser und in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind; die wässrige Lösung wird durch Alkalien orange, durch Bleiacetat gelb gefällt. Verdünnte Säuren bewirken auch beim Kochen keine Veränderung.

Ilicin ist der Bitterstoff von *Ilex aquifolium* (204, 205).

Ilexsäure findet sich ebenfalls in *Ilex aquifolium* (204).

Illippébutter kommt von *Bassia longifolia*. Schmp. 63° (206). Die Bassiafette, die in der Kerzenfabrikation eine grosse Rolle spielen, enthalten viel Stearinsäure.

Ipecacuanhasäure, $C_{14}H_9O_7$ (207), Gerbsäure aus *Cephaëlis Ipecacuanha*. — Die Säure ist amorph, röthlich braun, sehr hygroskopisch, von sehr bitterem Geschmack. Sie färbt Eisenoxydsalze grün, in alkalischer Lösung schwarzbraun.

Isopelletierin, $C_8H_{13}NO$. Flüssiges Alkaloid der Granatwurzelrinde. Nicht polarisirend (208).

Juglon (Nucin) (69·23§ C, 3·87§ H), Farbstoff der Wallnussschalen. — In den grünen Schalen der Wallnüsse findet er sich in Begleitung eines amorphen, der Pyrogallussäure verwandten Körpers, der ihn bei Luftzutritt rasch bräunt, wodurch seine Reindarstellung sehr erschwert wird.

Darstellung. Die abgelösten und kaum zerkleinerten Schalen werden zwei Stunden mit Aether macerirt und der Auszug zur Zerstörung des begleitenden Körpers mit wässrigem Kupfernitrat, in dem sich etwas Oxydhydrat befindet, geschüttelt, bis er sich blutroth gefärbt hat. Derselbe wird nun von der Kupferlösung getrennt und im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Der Rückstand wird, mit Quarzsand gemischt, bei 80—90° sublimirt (209).

Das Juglon bildet rothgelbe, glänzende, spröde, bis ½ Zoll lange Nadeln oder kleine, anscheinend quadratische Tafeln. Nicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Auch von wässrigen, kaustischen, phosphorsauren und borsauren Alkalien wird es mit blutrother Farbe gelöst und aus diesen Lösungen durch Säuren in braunrothen Flocken gefällt. Mit alkoholischem Kupfernitrat giebt Juglon eine bronzefarbene Verbindung mit 15·83§ Cu.

Ivaïn, $C_8H_{14}O$, Bitterstoff der alpinen *Achillea moschata* (210).

Karakin, Bitterstoff aus den Samen von *Corynocarpus laevigata* (212).

Kastaniengerbsäure, $C_{26}H_{24}O_{12}$, findet sich in der Rinde der Wurzel des Stammes, der Aeste und Zweige, in den Deckblättern der Blatt- und Blüthenknospen, in den Fruchtschalen und der Samenhaut der unreifen Früchte, der Rosskastanie (213). — Fast farblose, unkrystallinische, geruchlose, stark adstringirend schmeckende, leicht in Wasser, Alkohol, Aether lösliche Masse.

Alle Lösungen färben sich an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkali, dunkel, zuletzt rothbraun. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün, bei Gegenwart von freiem Alkali violett. — Auf Zusatz von Kaliumbichromat scheidet sich eine braune Verbindung von Chromoxyd mit $C_{26}H_{22}O_{13}$, einem Oxydationsprodukt der Gerbsäure aus. Aus einer bis zum Sieden erhitzten Lösung der Gerbsäure in verdünnter Kalilauge scheidet Salzsäure einen rehfarbenen Niederschlag, $2C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$ (bei 100°) ab. Erwärmt man die wässrige oder alkoholische Lösung der Gerbsäure mit einer verdünnten Mineralsäure auf 100°, so tritt eine prächtig kirschrothe Färbung ein und dann Abscheidung eines rothen, flockigen Körpers, des »Kastanienroths«, das je

nach Dauer der Einwirkung und der Temperatur $C_{26}H_{22}O_{11}$ oder $C_{26}H_{20}O_{10}$ oder ein Gemenge beider Verbindungen ist. Bei 120° verliert die Kastaniengerbsäure im Kohlendioxydstrome Wasser und wird zu einer weissgrauen, spröden Masse, die wie das Kastanienroth der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ entspricht und durch Kochen mit Wasser wieder in die ursprügliche Gerbsäure übergeht.

Durch Schmelzen mit Kali wird die Gerbsäure wie das daraus bereitete Kastanienroth zu Phloroglucin und Protochatechusäure.

Kämpferid, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$, findet sich neben Alpinin und Galangin in der Wurzel von *Alpinia chinensis*, Rose, seu *officinarum*, Hauc (211, 400).

Darstellung. Die Wurzel wird mit 90 proc. Alkohol ausgezogen, der Alkohol abgedunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird abdestillirt und zum Rückstand etwas Wasser gegeben. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Chloroform, presst sie ab, wäscht mit 50 proc. Alkohol, presst wieder ab und trocknet. Darauf krystallisirt man zweimal aus 90 proc. Alkohol um und löst dann in 30—40 Thln. heissem Alkohol von 75 §. Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid. Das Filtrat versetzt man mit ¼ des Gemisches heissen Wassers; es scheidet sich ein Gemenge von Galangin und Alpinin ab. Gelöst bleibt nur Galangin.

Schwefelgelbe, flache Nadeln, die z. Thl. unzersetzt sublimiren. Schmp. 221 bis 222°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig in siedendem Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol von 90 §, leichter in siedendem. Alkalien, und ein wenig auch Soda, lösen mit gelber Farbe; ebenso Vitriolöl, die Lösung nimmt beim Stehen blaue Fluorescenz an. Rauchende Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in roth übergeht. Die alkalische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Ameisensäure und Oxalsäure; beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure. Mit Natriumamalgam entsteht eine purpurrothe Säure. Beim Erhitzen auf 120° mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure, die in gelben Nadeln krystallisirt, leicht in Wasser, wenig in verdünnter Schwefelsäure löslich ist. Kampferid verbindet sich mit Basen. Mit Brom erzeugt es $C_{16}H_{10}Br_2O_6$, gelbe, unter Zersetzung bei 224—225° schmelzende Nadeln, mit Acetanhydrid und Natriumacetat $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, feine Nadeln vom Schmp. 188—189°; mit Benzoësäureanhydrid $C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$, gelbliche Nadeln vom Schmp. 185—186°.

Kaurigummi stammt von *Dammara australis* (214).

Kellin, Glycosid aus den Samen von *Ammi Wisnaga*. Weisse Nadeln (215).

Kinoïn, $C_{14}H_{12}O_6 = C_6H_4(OCH_3)C_7H_5O_5$ (Brenzcatechin-Gallussäuremethylester), findet sich neben Kinoroth, $C_{28}H_{22}O_{11}$ [$= 2C_{14}H_{12}O_6 - H_2O$], in dem Malabarkino, dem eingetrockneten Safte van *Pterocarpus Marsupium*, Mart. — Zur Trennung der beiden Körper trägt man 1 Thl. Kino in 2 Thln. kochende, verdünnte Salzsäure (1:5) ein und schüttelt mit Aether aus. In die ätherische Lösung geht das Kinoïn. Dasselbe geht unter Wasseraustritt bei 130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° entstehen Gallussäure, Brenzcatechin und Methylchlorid (216).

Kokkelskoernerfett wird durch Auspressen in der Wärme aus den entschalten Samen von *Anamirta Cocculus* gewonnen. Es ist weiss, geruchlos, von mildem Geschmack. Schmelzpunkt 22—25°. Es besteht aus Oelsäure-Palmitinsäure-Stearinsäure-Glyceriden nebst freier Stearinsäure (217).

Kosin, $C_{26}H_{44}O_5$ (219), findet sich in der Koso (Kusso, Kousso), den Blüthen von *Hagenia abyssinica* und wird daraus durch Extraction mit Alkohol

unter Zusatz von Kalk und nachherigem Fällen mit Essigsäure gewonnen (219). — Es bildet ein weisses, häufig ins Gelbe spielendes, mikrokrystallinisches Pulver, ohne Geruch, von kratzend bitterem Geschmack und saurer Reaction. Es bräunt sich bei 150° und schmilzt bei 194° unter Zersetzung (220).

Lactucin, $C_{22}H_{18}O_7$; $C_{22}H_{14}O_8$ (221), ist der Bitterstoff des Lactucariums, des eingetrockneten Milchsaftes von *Lactuca virosa*, L., *L. sativa*, L., und wahrscheinlich noch anderer Lactucaarten (222). — Es bildet weisse, perlglänzende Schuppen (223, 224) oder rhombische Tafeln (aus verdünntem Alkohol) (221), schmeckt stark und rein bitter und reagirt neutral. Es ist in Aether nicht, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Seine farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschroth. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure scheidet sich ein Harz aus, ohne dass Zucker entsteht. Die alkalische Lösung färbt sich, besonders an der Luft, weinroth. FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung werden durch Lactucin leicht reducirt.

Lactucopikrin, $C_{44}H_{32}O_{21}$, ebenfalls in Lactucarium enthalten, ist eine braune, amorphe, sehr bitter schmeckende, schwach sauer reagirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Substanz.

Laëtiaharz kommt von *Laëtia resinosa*, dem amerikanischen Weihrauch.

Larixsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, findet sich in der Rinde von *Larix europaea*. — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Eisenchlorid färbt die Lösungen purpurn (225).

Laserpitin, $C_{15}H_{22}O_4$, findet sich in der weissen Enzianwurzel, der Wurzel von *Laserpitium latifolium*, L. (226). — Es bildet farblose, geruchlose, neutrale, monokline Säulen, die trocken geschmacklos, in alkoholischer Lösung aber sehr bitter sind. Schmp. 114°. Nach dem Schmelzen erstarrt es zunächst amorph, wird allmählich aber wieder krystallinisch. Unlöslich in Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien. Gut löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und ätherischen Oelen. Es bildet ein Acetat, $C_{15}H_{22}O_4 \cdot C_2H_4O_2$, und ein Acetylderivat, $C_{15}H_{21}(C_2H_3O)O_4$ (227); rauchende Salpetersäure erzeugt einen Ester, $C_{15}H_{20}(NO_2)O + H_2O$. Concentrirte Kalilauge spaltet in Angelicasäure und Laserol, $C_{14}H_{22}O_4$; beim Erhitzen mit Natronkalk oder Zinkstaub entsteht Aceton; mit concentrirter Salzsäure Laserol und Tiglinsäure.

Laurin, $C_{22}H_{30}O_3$, findet sich in dem Fette der Früchte von *Laurus nobilis* (228). Es bildet weisse, orthorhombische, geruchlose Krystalle von scharfem, bitterm Geschmack (229).

Leditannsäure, $C_{28}H_{15}O_{15}$ (230), $C_{15}H_{20}O_8$ (231), wird aus den Blättern von *Ledum palustre*, L., erhalten. Sie bildet ein röthliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver; färbt Eisenchlorid grün und Bleiacetat und Zinnchlorid gelb. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird

Ledixanthin, $C_{14}H_6O_6$ (230); $C_{30}H_{34}O_{13}$ (231), als gelbes oder rothes Pulver abgeschieden.

Leucotin, $C_{34}H_{32}O_{10}$ (232), findet sich neben Paracotin, Oxyleucotin und Dibenzoylhydrocoton in überwiegender Menge in der Paracotorinde. Es wird dem Krystallgemisch durch Eisessig entzogen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, leichte Prismen; schwer löslich in Wasser; in den üblichen Lösungsmitteln sonst leicht löslich. Schmp. 97° (233); reagirt neutral. Mit concentrirter Salpetersäure liefert es eine blaugrüne Lösung. Mit Brom bildet es Di-

brom- und Tetrabromleucotin. Durch schmelzendes Kali entstehen Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin, $C_{14}H_{14}O_5$, weisse Nadeln vom Schmp. 210°, und Hydrocoton, $C_{18}H_{24}O_6$, ein flüchtiger Körper, der weisse, bei 48—49° schmelzende Prismen bildet, sich mit Chromsäure blau färbt, und mit Salpetersäure eine Dinitroverbindung bildet, die sich mit blauer Farbe löst.

Oxyleucotin, $C_{34}H_{32}O_{12}$, wird aus dem oben erwähnten Gemenge durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol gewonnen; es scheidet sich zuerst Paracotoin, dann ein Gemenge von diesem und Oxyleucotin ab, aus dem ersteres mit verdünnter Kalilauge entfernt wird. — Schwere, grosse, weisse Prismen. Schmelzpunkt 133·5°. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Chloroform, Aether, Benzol, leicht in kochendem Eisessig und Alkohol. Concentrirte Salpetersäure färbt blaugrün. Es giebt eine Di- und eine Tetrabromverbindung. Durch Schmelzen mit Kali entsteht Hydrocoton, Cotogenin, Protocatechusäure, Protocatechualdehyd, Benzoësäure und Ameisensäure.

Lichesterinsäure, $C_{14}H_{24}O_3$; $C_{43}H_{76}O_{13}$, findet sich neben Cetrarsäure in (235, 93a) *Cetraria islandica* und soll auch im *Agaricus muscarius*, L., vorkommen (236). Lockere, weisse, perlglänzende Blättchen. Schmp. 120°. Zweibasisch. Fast unlöslich in Wasser. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich. Die Salze sind amorph. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Kohlendioxyd und Caprinsäure (93a).

Lignoïn, $C_{20}H_{23}NO_8$, findet sich in der Huanacochinarinde (237). Braune Masse; vielleicht identisch mit Chinovaroth.

Ligustron, Bitterstoff aus *Ligustrum vulgare*. Krystallinisch (1). Schmp. etwas über 100°. Siedep. 260—280°.

Linin, Bitterstoff aus *Linum catharticum*. Weisse, seideglänzende Nadeln (240).

Lippiol, in den Blättern und Stengeln von *Lippia mexicana* gefunden, wirkt schwach mydriatisch (241).

Lobarsäure, $C_{34}H_{32}O_{10}$, findet sich in *Parmelia saxatilis* (242).

In der Lotusrinde, der Rinde von *Symplocos racemosa*, finden sich drei Alkaloide: Loturin — lange Prismen; Schmp. 234°. — Colloturin — sublimirbare Krystalle. — Loturidin — amorph (243).

Loxopterygin, $C_{26}H_{34}N_2O_2$. Alkaloid aus der rothen Quebrachorinde. Schmp. 18° (244).

Lycostearon, $C_{15}H_{30}O_2$, findet sich, neben Lycopodienbitter und Lycoresin, in *Lycopodium Chamaecyparissus* (402). — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei 75—76° zu schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem, aus welcher Lösung es sich beim Erkalten als Gallerte abscheidet. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycoresin, $C_9H_{16}O$. Mikroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Aeusserst wenig löslich in kochendem Wasser; reichlich in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycopodienbitter bildet feine Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Schmeckt äusserst bitter, färbt sich mit Jodtinctur ponceauroth; in concentrirten Lösungen entsteht ein bräunlich rother Niederschlag. Reducirt beim Kochen FEHLING'sche Lösung.

Macrocarpin. Ist aus den Wurzeln von *Thalictrum macrocarpum* erhalten (245).

Das Mangostanharz, welches in kleiner Menge aus den Stämmen der *Garcinia Mangostana*, L., ausschmilzt, bildet citronengelbe, erbsengrosse, geruch-

und geschmacklose, leicht zerreibliche Stücke. Es giebt an 90 proc. Alkohol 88§ ab; aus dieser Lösung bleibt nach dem Verdunsten eine klare, amorphe, bei 110° schmelzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, die sich durch wässriges Ammoniak in ein darin lösliches, bei 80° schmelzendes α-Harz und ein darin unlösliches β-Harz vom Schmp. 115° zerlegen lässt, denen beiden die Formel $C_{18}H_{22}O_5$ zukommt (246).

Mangostin, $C_{20}H_{22}O_5$ (247), findet sich in den Furchtschalen der *Garcinia Mangostana*, L., und wird denselben durch Alkohol entzogen. — Es bildet goldgelbe, dünne, neutral reagirende Blättchen, die bei 190° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und wässrigen Alkalien sind und von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe aufgenommen werden. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Marrubiin (248, 249) ist der Bitterstoff von *Marrubium vulgare*. Derselbe krystallisirt in Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 160°.

Mandragorin, $C_{17}H_{23}NO_3$ oder $C_{17}H_{25}NO_3$ (256 a). Alkaloid der Alraunwurzel, der Wurzel von *Mandragora officinalis*. — Farb- und geruchlose, nicht krystallinische, zerfliessliche Masse; löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Concentrirte Mineralsäuren bewirken, selbst beim Erwärmen, keine sichtbare Veränderung.

Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze rufen sowohl innerlich, wie direkt ins Auge gebracht, Mydriasis hervor.

Salze: Chlorhydrat und Sulfat sind krystallinisch, zerfliesslich.

Chloroplatinat, $(C_{17}H_{25}NO_3HCl)_2$, $PtCl_4$, bildet gelbe, glänzende, schwer lösliche Blättchen (aus heissem Wasser), die bei 193—94° unter Zersetzung schmelzen.

Aurat, $C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet dem Hyoscyamingolde ähnliche, glänzende Blättchen. Schmp. 153—55°.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{17}H_{25}NO_3 \cdot HCl \cdot 4\,HgCl_2$, bildet zackige, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser); lange, feine, büschelförmige Nadeln (aus Alkohol, worin das Salz leicht löslich ist). Schmp. 159·5—160·5°.

Pikrat bildet hellgelbe Nadeln.

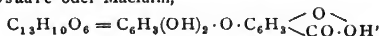
Masopin, $C_{22}H_{18}O$. Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 155° (403).

Mezereumharz ist das scharfe Princip von *Daphne Mezereum* (253). Dasselbe ist amorph, gelbbraun, glänzend, in Aether und Alkohol leicht, in Petroleumäther nicht löslich. In Alkohollösung erzeugt es stundenlanges Brennen und Kratzen auf der Rachenschleimhaut und Blasen auf der Haut. Verstäubt, reizt es stark zum Niesen. Beim Behandeln mit Kali liefert es eine dunkelbraune bitter schmeckende Säure, Mezereïnsäure, die sich auch im alkoholischen und ätherischen Seidelbastextracte findet.

Mohitlin ist ein farbloses Chromogen der in Mexiko einheimischen *Sericographis Mohitli*, D.-C., seu *Justicia atramentoria*, Beuth., das in wässriger Lösung an der Luft durch Oxydation zuerst in grünes Mohitleïn und dann in blaue Mohitlinsäure übergeht. Letztere verhält sich gegen Säuren und Basen wie Lakmus (254).

Moringasäure, $C_{15}H_{28}O_2$, findet sich in den Samen von *Moringa aptera*, Gaert. (255). — Oel, farblos oder schwach gelb, geruch- und geschmacklos, spec. Gew. 0·909 bei 12·5°; erstarrt bei 0° krystallinisch. Sie steht der Oelsäure nahe, ist vielleicht mit derselben identisch.

Moringerbsäure oder Maclurin,



$$C_{13}H_{10}O_6 = C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup O \diagdown \\ \diagdown CO \cdot OH' \end{array}$$

findet sich, begleitet von Morin (s. Farbstoffe) im Gelbholze, dem Stammholze der westindischen *Morus tinctoria* oder *Maclura tinctoria*. Es kommt darin öfters bereits in schmutziggelben oder fleischrothen Stücken abgelagert vor (256, 257). Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser wird es in farblosen, mikroskopischen Nadeln erhalten, die erst bei 140° völlig wasserfrei werden und dann bei 200° schmelzen. Es schmeckt süsslich adstringirend, reagirt schwach sauer, löst sich mit gelber Farbe in Wasser, leicht auch in Methyl- und Aethylalkohol und in Aether, nicht aber in fetten und ätherischen Oelen. Es löst sich ferner leicht in wässrigen kaustischen und kohlensauren Alkalien, aus letzteren beim Kochen Kohlendioxyd austreibend. Die wässrige Lösung fällt Eisensalze schwarzgrün; Brechweinstein gelbbraun; Zinnchlorür gelb; Leim schlägt daraus die Säure vollständig nieder.

Concentrirte Schwefelsäure und heisse, verdünnte Salzsäure bilden rothe Rufimorsäure, $C_{14}H_7O_8$ (258). Beim Zusammenreiben mit Bleisuperoxyd tritt Entzündung ein; mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure reagirt sie heftig unter Bildung von Kohlendioxyd und Ameisensäure. Sie wirkt reducirend auf Kupferoxyd- und die Oxydsalze der edlen Metalle. Ihre alkalischen Lösungen färben sich an der Luft bald dunkelbraun.

Dampft man Maclurin mit 3 Thln. Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung bis zur breiigen Masse ein, so spaltet es sich unter Wasseraufnahme in Protocatechusäure und Phloroglucin.

Das Maclurin liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat, $C_{13}H_8(C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ als dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel.

Mit Natriumamalgam in wässriger Lösung entsteht neben Phloroglucin ein amorpher Körper, $C_{14}H_{12}O_5$.

Durch Brom entsteht ein Tribrommaclurin, $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$, das durch verdünnte Schwefelsäure glatt in Protocatechusäure und Phloroglucin, durch concentrirte Schwefelsäure in Rufimorsäure und Diphloroglucin zerfällt.

Erhitzt man Maclurin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht eine anfangs hochrothe, dann weingelbe Lösung, die nun Phloroglucin und

Machromin, $C_{14}H_{10}O_5$, enthält. Letzteres kann durch alkoholhaltigen Aether ausgezogen werden und wird nach dem Reinigen durch das Bleisalz in farblosen, flimmernden Blättchen erhalten, die durch Einwirkung von Luft und Licht, ebenso wie ihre Lösung in Wasser, Ammoniak und kaustischen Alkalien bald tief blau wird. Eisenchlorid färbt erst rothviolett, dann königsblau. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs orangeroth, wird dann gelb, nach dem Erwärmen smaragdgrün und nach dem Uebersättigen mit Alkalien violett.

Morindin, $C_{28}H_{30}O_{15}$ (259), ist ein der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* eigenthümlicher Farbstoff (260). Er bildet schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln, die sich leicht und mit gelber Farbe in kochendem Wasser lösen und sich beim Erkalten als Gallerte abscheiden; unlöslich in Aether. Seine wässrige Lösung wird durch Baryt-, Strontian- und Kalkwasser roth, durch Alaun röthlich, durch Bleiessig scharlachroth gefällt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbraun, die ammoniakalische giebt damit einen braunen Lack.

Das Morindin schmilzt bei 245°, giebt aber schon unterhalb dieser Temperatur ein krystallinisches Sublimat von

Morindon, $C_{14}H_{10}O_5$ (259); $C_{14}H_8O_3$ (260), das in mikroskopischen, vierseitigen Nadeln krystallisirt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit in-

digblauer Farbe, die nach einigen Stunden in Purpurroth, schliesslich in gelbroth übergeht. Wässrige Alkalien lösen es prächtig violett; Barytwasser fällt die ammoniakalische Lösung kobaltblau; Alaun roth. — Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzgrün.

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Moschatin, $C_{21}H_{27}NO_7$ (261), Bitterstoff aus *Achillea moschata*, JACQ.

Mudarin, Bitterstoff der Wurzelrinde von *Calotropis gigantea*, R. BR., und *C. procera* (262). — Amorph, hellbraun; geruchlos, von ekelhaft bitterm Geschmack. Wirkt schon in kleinen Dosen emetisch.

Munjistin, $C_8H_6O_3$ (263), findet sich im ostindischen Krapp, *Rubia munjista*, neben Purpurin. — Glänzende, goldgelbe, leicht sublimirbare Tafeln. Leicht löslich in heissem Wasser, fällt beim Erkalten als Flocken oder Gallerte aus; die ätherische Lösung zeigt gelbgrüne Fluorescenz. Thonerde entzieht es der wässrigen wie alkoholischen Lösung vollständig. Säuren und Alkalien lösen den Farbstoff mit gelber, rother bis brauner Farbe. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Phtalsäure und wenig Oxalsäure. — Es färbt Zeuge mit Thonerdebeize hell orange; mit Eisenbeize bräunlich purpurn; mit Türkischrothbeize tief orange.

Narthecin und Nartthecium säure finden sich in *Narthecium ossifragum* L. (264).

Neriodorin und Neriodereïn sind zwei, in sehr kleinen Dosen als Herzgifte wirkende Bitterstoffe in *Nerium odorum* (265).

Nerianthin, krystallinisches Glycosid aus Oleanderblättern von Tunis. Giebt, wie sein Spaltungsprodukt Nerianthogenin (neben Zucker) mit concentrirter Schwefelsäure und Bromkalium Digitalinreacton (266). Daneben findet sich ein Glycosid Neriin, das alle Eigenschaften des Digitaleïns zeigt.

Nucitannin, Gerbstoff aus dem Episperma der Wallnuss; wird durch Mineralsäuren in Zucker, Essigsäure und Rothsäure, $C_{14}H_6O_7$, die mit den Alkalien dunkelrothe Salze liefert, zerlegt (267).

Oleandrin, giftige Base (?) aus den Blättern von *Nerium Oleander* (268).

Olivil, $C_{14}H_{18}O_5$ (269); $C_{12}H_9O_4$ (270), findet sich im Gummiharze von *Olea europaea*, L. — Krystallinisch, geruchlos, schmeckt bittersüss, etwas gewürzhaft und reagirt neutral. Schmp. 118—20° (wasserfrei); nach dem Schmelzen erstarrt es zu einem durchsichtigen, elektrischen schon bei 70° wieder schmelzenden, in den Eigenschaften sonst unveränderten Harz. Es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure; reducirt Gold- und Silberlösungen zu Metall. Setzt man zur wässrigen Lösung des Olivils concentrirte Schwefelsäure, oder leitet man trockenen Chlorwasserstoff über erwärmtes Olivil, so entsteht unter Wasseraustritt Olivirutin (269).

Onocerin, $C_{12}H_{20}O$, findet sich neben Ononin und Ononid in der Wurzel von *Ononis spinosa*, L. — Es bildet kleine, äusserst zarte und dünne, atlasglänzende Kryställchen ohne Geruch und Geschmack und von neutraler Reaction. Unlöslich in Wasser. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung (271).

Opheliasäure, $C_{13}H_{20}O_{10}$, findet sich in der *Ophelia Chirayta*, GRIESEB., s. *Agathotes Chirayta*, DON. Sie stellt einen gelbbraunen Syrup dar von anfangs schwach säuerlichem, dann anhaltend bitterem Geschmack und eigenthümlichem, an Enzian erinnernden Geruch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, wird durch Alkalien dunkler gefärbt und durch Metallsalze gefällt (272).

Ostruthin, $C_{14}H_{17}O_2$, findet sich in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* (173). — Farblose, trikline Krystalle, fast geschmacklos; Schmp. 115°; kaum in

kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Optisch inactiv. Löst sich in alkalischem Wasser mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz und wird durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin, Essigsäure und wenig Buttersäure. — Acetylverbindung $C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$, Schmp. 78°.

Ophioxylin, $C_{16}H_{12}O_6$ (Bettink, Rec. trac. chim. 8, pag 319), findet sich in der Wurzel von *Ophioxylon serpentinum* (Ostindien) und wird derselben durch Chloroform entzogen. — Nadeln. Schmp. 72°. Schmeckt bitter; sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoft, Eisessig. Die Lösung färbt die Haut erst gelb, dann braun.

Oubaïn, $C_{30}H_{46}O_{12} + 7H_2O$, ist das von den Somalis benutzte Pfeilgift aus dem Ouabaïo-Holze (406). — Perlmutterglänzende, rechtwinkelige, farblose Platten, die bei 180° sintern und sich bräunen und bei 200° schmelzen. Verliert alles Krystallwasser erst bei 130°. Löst sich zu 0·65 % in Wasser, und zu 3·75 % in 85proc. Alkohol von 16°, ist unlöslich in absolutem Aether, Alkohol und Chloroform. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ (für wässrige Lösung) = — 34°. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird ein Fehling'sche Lösung reducirender Zucker abgespalten. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein krystallinisches Salz $(C_{30}H_{47}O_{13})_2Ba$; dasselbe ist zerfliesslich, in Alkohol unlöslich. — Ausbeute an Oubaïn aus dem Holze = 0·3 %.

Ein mit dem Oubaïn in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmender Körper wurde als das wirksame Princip der Samen des *Strophantus glaber* vom Gabon gefunden (407).

Oxypinitannsäure, $C_{14}H_{16}O_9$, aus *Pinus sylvestris*, bildet ein graues oder bräunliches, geruchloses, stark adstringirend schmeckendes Pulver (111).

Oxypeucedanin, $C_{14}H_{11}O_7$ (?), findet sich in älteren Wurzeln von *Peucedanum officinale*; Schmp. 140° (274).

Otobit, $C_{24}H_{26}O_5$, Schmp. 133° (404).

Pachymose, $C_{10}H_{24}O_{14}$ (405).

Panaquilon, $C_{24}H_{25}O_{18}$ (175), findet sich in der amerikanischen Ginsengwurzel von *Panax quinquefolius*, L. — Gelbes amorphes Pulver von bittersüssem Geschmack. Unlöslich in Aether; die wässrige Lösung wird durch Alkalien gebräunt, durch Gerbsäure gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit purpurrother Farbe unter Zersetzung in Kohlendioxyd, Wasser und Panacon, $C_{22}H_{19}O_8$, ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver.

Parellsäure, $C_9H_6O_4$, findet sich neben Lecanorsäure in *Lecanora Parella*, Ach., (276) Nadeln ($+ \frac{1}{2}H_2O$ aus Alkohol); schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch letzteres aus Alkohollösung als Gallerte gefällt. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und noch leichter mit Alkalien, von denen sie nur langsam gelöst wird.

Patellarsäure, $C_{17}H_{20}O_{10}$, findet sich in der Flechte *Parmelia scruposa* seu *Patellaria scruposa* und wird daraus mit Aether ausgezogen (277). Mikrokrystallinische Aggregate von intensiv bittrem Geschmack; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Bildung von Orcin und Oxalsäure. Giebt mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine hellblauviolette, mit concentrirtem Eisenchlorid eine dunkelpurpurblaue Färbung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; beim Kochen mit Baryt werden Orcin, Kohlendioxyd und Oxalsäure gebildet. Die Salze sind meist unlöslich und unbeständig: Das Ammonsalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Or-

ceïn. In Barytwasser löst sich die Säure mit blauvioletter Farbe; aus der Lösung wird durch Salzsäure

β-Patellarsäure gefällt, die in Wasser leichter löslich ist, als die vorige, und die beständigere Salze liefert.

Petersiliencampher, $C_{12}H_{14}O_4$, findet sich im Kraute und den Samen der Petersilie und wird daraus durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen (278). Er bildet feine, weisse, seideglänzende, oft mehrere Zoll lange Nadeln. Schmp. 30°. Siedep. ca. 300°. Spec. Gew. 1·015. Er riecht schwach nach Petersilie, schmeckt brennend und hinterher kratzend, reagirt neutral und macht auf Papier Fettflecke.

Peucedanin (Imperatorin), $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH$ $CO \cdot CH_3$ (?), findet sich in der Wurzel von *Peucedanum officinale* (279) und von *Imperatoria Osthrutium* (280) und wird aus derselben durch Alkohol ausgezogen (281).— Es bildet kleine, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmp. 76° (281); 81—82° und nach dem Erstarren bei 74—75° (282). Unlöslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem; es wird von heissem Eisessig, sowie sehr leicht von Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen. Es ist geschmacklos. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert es Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt es in Oreoselon, $C_{14}H_{12}O_4$, und Methylchlorid. Ebenso wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Oreoselon abgespalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Oreoselon und Ameisensäure; beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin, $C_{12}H_{11}NO_5$, wird dargestellt, indem man Peucedanin 12 Stunden lang mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. 113) in der Kälte stehen lässt und dann das Gemisch allmählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. 1·21) einträgt, bis jedesmal völlige Lösung eintritt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser. Geht beim Erwärmen im Ammoniakstrome auf 100° in

Nitropeucedaninamid, $C_{12}H_{12}N_2O_4$, über. Dasselbe bildet glänzende rhombische Prismen, die in Wasser fast unlöslich sind. Zerfällt mit Säuren in die Componenten.

Phycinsäure [C 70·22 %; H 11·76 %; N 3·72 %; O 14·3 %] (283); findet sich in *Protococcus vulgaris* und bildet weisse, geruchlose, neutrale Nadeln. Schmp. 136°.

Phyllaescitannin, $C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$, ist ein Gerbstoff, der sich in den kleinen, noch in den Blattknospen eingeschlossenen Blättchen der Rosskastanie findet (284).

Physalin, $C_{14}H_{16}O_5$, Bitterstoff aus den Blättern von *Physalis Alkekengi* (285), denen er durch Wasser entzogen und aus dieser Lösung durch Chloroformausschüttelung gewonnen wird. — Gelbliche, amorphe Masse; erweicht gegen 180° und kommt bei 190° zum teigigen Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in Chloroform. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und Ammoniak einen gelblichflockigen Niederschlag, $Pb(C_{14}H_{15}O_5)_2 2PbO$.

Physodin, $C_{10}H_{10}O_7$ (?), findet sich in der Flechte *Parmelia physodes* (286). — Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Erwärmen auf 125° in rothes Physodeïn über.

Phytolaccin, seidenglänzende, stickstofffreie Krystalle aus dem Samen von *Phytolacca decandra* (287).

Phytolaccasäure ist eine unkrystallisirbare, gummiartige Säure aus den Beeren von *Phytolacca Kaempferi* und *decandra* (288).

Phytosterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, wird durch Ligroïn aus den Saaterbsen ausgezogen. — Es bildet wasserfreie Nadeln (aus Ligroïn, Chloroform, Aether); wasserhaltige Blättchen (aus Alkohol); ist unlöslich in Wasser und Alkalien. Schmp. 132—133° (HESSE); 136—137° (SCHULZE). $[\alpha]_D = -33{\cdot}2°$ (HESSE); $= -36{\cdot}4°$ (SCHULZE). — Das Phytosterin zeigt alle charakteristischen Reactionen des im thierischen Organismus vorkommenden Cholesterins.

Pikrolichenin, $C_{12}H_{20}O_6$ (289), Bitterstoff aus *Variolaria amara*, ACH. (290). — Farblose, durchsichtige, glänzende Rhombenoctaëder, die geruchlos und sehr bitter sind. Spec. Gew. 1·176. Es schmilzt bei 111° und erstarrt zu einer durchsichtigen, spröden Masse; es ist nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, leicht in heisser Essigsäure, in wässrigen Aetzalkalien, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen. Die alkalischen Lösungen röthen sich an der Luft und geben dann mit Säuren einen nicht oder kaum bitter schmeckenden Niederschlag.

Pikroroccellin, $C_{27}H_{29}N_3O_5$ (291), ist das bittere Princip in einer Varietät von *Roccella fuciformis*. — Es bildet lange Prismen vom Schmp. 192—194°, ist unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, mässig löslich in heissem Alkohol, löst sich wenig in Aether und Benzol. Giebt beim Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzoësäure. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Geht bei kurzem Erhitzen auf 220° oder besser durch Kochen mit Salzsäure in

Xanthoroccellin, $C_{21}H_{17}N_2O_2$, über. — Dasselbe bildet lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 183°, ist unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heissem Schwefelkohlenstoff und in Aether, mässig in heissem Benzol, leicht in kochendem Weingeist. Beim Erwärmen mit Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. 1145) entsteht ein bei 275° schmelzender und in hexagonalen Platten krystallisirender Körper, der in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. —

Bei dreistündigem Kochen von 10 Thln. Pikroroccellin mit 3 Thln. Natronlauge und 180—200 Thln. Wasser entsteht unter Ammoniakentbindung ein Körper $C_{24}H_{25}N_2O_3$, der grosse, bei 154° schmelzende Prismen bildet und bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure Bittermandelöl und dann Benzoësäure liefert.

Pikrotoxin, $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ oder $C_{30}H_{34}O_{13}$, findet sich neben Anamirtin und Cocculin in den Samenkörnern von *Menipsermum cocculus* (292, 293). —

Darstellung: Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässrige Lösung mit etwas Bleizucker gekocht. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene Pikrotoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und schliesslich nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — Durch wiederholtes, sechsstündiges Aufkochen mit der 50 fachen Menge Benzol lässt sich aus dem käuflichen Pikrotoxin das reine, in Benzol leichter lösliche Produkt ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (294).

Dieses Pikrotoxin, $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, bildet stark glänzende, rhombische Prismen. Schmp. 201°. Es schmeckt ausnehmend bitter und ist sehr giftig. Es wird von concentrirter Schwefelsäure allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Es reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silber- und FEHLING'sche Lösung. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung wandelt es sich in das isomere Pikrotoxid um; bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol geht es in Pikrotoxinin über. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach zwei Stunden (295).

Nach anderen Forschern (296, 297) sind Pikrotoxinin und Pikrotin nur Spaltungsprodukte des Pikrotoxins, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (s. u.), wonach Pikrotoxinin und das obige Pikrotoxin identisch wären.

Das »Pikrotoxin«, $C_{30}H_{34}O_{13}$, hält kein Krystallwasser; Schmp. 199—200°. 1 Thl. löst sich in 400 Thln. Wasser von 15° und 350 Thln. von 20°; 100 Thle. Benzol (Siedep. 80°) lösen bei 21—22° 0·346 Thle. (297). Wenig löslich in Chloroform und Aether; leicht in Alkalien, kochendem Wasser und Alkohol. Sehr bitter und sehr giftig; reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zersetzt sich beim Kochen mit Benzol in Pikrotin und Pikrotoxinin: noch rascher, schon in der Kälte, erfolgt die Spaltung durch Chloroform. Mit Acetylchlorid, in der Kälte, entstehen Pikrotoxid und acetylirtes Pikrotin, das beim Kochen mit Acetylchlorid zu Gunsten anderer Produkte verschwindet.

Durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 227° schmelzender Körper, $C_{19}H_{22}O_9$. — Chlorwasserstoff spaltet das Pikrotoxin in ätherischer Lösung in Pokrotoxid und Pikrotin. Mit Brom entstehen sogleich Brompikrotoxinin und Pikrotin.

Beim Schmelzen mit Kali und ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali werden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Harze gebildet.

Mischt man 1 Thl. Pikrotoxin und 3—4 Thle. Kaliumnitrat, und durchfeuchtet das Gemenge mit Vitriolöl und übersättigt dann mit starker Kalilauge, so färbt sich Niederschlag und Lösung lebhaft rothgelb (LANGLEY's Reaction) (298, 303).

Das Pikrotoxin ist der aktive Stoff der Kokkelskörner und namentlich auch verschiedener Arten Cocculus, die in Süd-Amerika als Zusatz zu einzelnen Curaresorten dienen; es bildet den Hauptpräsentanten der sogenannten Hirnkrampfgifte. Als hauptsächlichste Erscheinungen der Pikrotoxinvergiftung zeigen sich bei allen Thierklassen Krampfanfälle von epileptiformer Art, periodischer Stillstand des Zwerchfells und Verlangsamung des Herzschlages. Der Wechsel tonischer und klonischer Krämpfe, welche letztere überdies in seltsamen Dreh- und Schwimmbewegungen bestehen können, geben dem Intoxicationsbilde ein eigenthümliches, nicht zu verkennendes Gepräge (299). Bei der Unsicherheit der chemischen Reactionen (300) werden Vergiftungen mit pikrotoxinhaltigen Substanzen durch das physiologische Experiment am besten nachgewiesen.

Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in rhombischen Tafeln; wird bei 109° wasserfrei und schmilzt dann bei 200—201°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0·138—0·148 Thle; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0·316—0·359 Thle. Es löst sich leicht in heissem Wasser, in siedendem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform. Färbt Vitriolöl orangerot. Es ist sehr giftig und zeigt die LANGLEY'sche Reaction. — Es bildet ein Benzoylderivat vom Schmp. 237—238°. Durch Eintragen von Brom in die ätherische Lösung von Pikrotoxin und von Pikrotoxinin entsteht

Brompikrotoxinin, $C_{15}H_{15}BrO_6$ (297, 301), das stark glänzende, bei 250—255° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) bildet, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether wenig löslich sind.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bildet Pikrotoxinin einen bei 245° schmelzenden Körper, $C_{19}H_{20}O_8$, der mit Brom ein bei 180° schmelzendes Derivat, $C_{19}H_{20}O_8Br_2$, liefert.

Pikrotoxid, $C_{15}H_{16}O_6$, ist krystallinisch, schmilzt oberhalb 310° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich (301, cf. 302).

Pikrotin, $C_{25}H_{30}O_{12}$ oder $C_{15}H_{18}O_7$ (?), findet sich in den Kokkelskörnern in doppelt so grosser Menge wie Pikrotoxin (s. o.). Krystallisirt in rhombischen Krystallen mit $3\frac{1}{2}H_2O$, doch auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ und mit $5\frac{1}{2}H_2O$. Es beginnt unter starker Gelbfärbung bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0·156 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0·0226 Thle. Es schmeckt sehr bitter, ist aber nicht giftig. Vitriolöl bewirkt in der Kälte blassgelbe, in der Wärme orangerothe Färbung. Brom greift es kaum an; es reagirt mit Benzoylchlorid; reducirt ammoniakalische Silber- und FEHLING'sche Lösung. Es wird durch Kochen mit Wasser und mit Benzol nicht verändert, ebensowenig durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung. Kalilauge wirkt erst nach längerer Zeit ein.

Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, wird aus französischem Galipot, von *Pinus Pinaster* gewonnen. — Krystalle (aus heissem Alkohol). Schmp. 149°, Siedep. 320°. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich. Spec. Gew. 1·1047 bei 18°. Linksdrehend. Von ihren nach den Formeln $C_{20}H_{29}MO_2$ und $C_{20}H_{29}MO_2 + C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzten Salzen sind die des Ammons und der Alkalimetalle löslich und unter diesen die sauren krystallisirbar (304).

Pinicorretin, $C_{24}H_{38}O_5$, findet sich in der Rinde von *Pinus sylvestris* (305).

Pinicortannsäure, $C_{32}H_{38}O_{22}$ (305).

Pinitannsäure, $C_7H_8O_4$ (305), findet sich in *Pinus sylvestris* und *Thuja occidentalis*. Sie stellt ein gelbroth bis gelbbraunes Pulver dar, das bei 100° weich und klebrig wird und in höherer Temperatur sich zersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre wässrige Lösung färbt sich dunkelbraunroth, fällt Leim nicht und scheidet beim Kochen mit verdünnten Säuren ein rothes Pulver $C_{21}H_{28}O_{10}$ ab. Mit Alaun und Zinnsalz gebeitzte Zeuge färbt sie dauerhaft citronen- bis chromgelb.

Pipitzahoïnsäure (Perezon), $C_{15}H_{20}O_3$, findet sich in der Wurzel *(Radix pereziae)* von *Dumerilia Humboldtia*, LESSING, *Trixis pipitzahuac.*, SCHAFFNER, die in ihrer Heimat Mexico als Purgirmittel verwendet wird. Die Säure wird der Wurzel durch Alkohol entzogen (306). Sie bildet goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); schief-rhombische Tafeln (aus Aether). Schmp. 103—104° (307), sublimirt unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser löst sie sich kaum, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in kaltem Ligroïn oder Eisessig. Sie wird durch Schwefeldioxyd reducirt; mit Brom bildet sie ein unbeständiges Diadditionsproduct. Mit Basen verbindet sie sich direkt: so mit Anilin zu Anilidopipitzahoïnsäure, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ — kleine violette Nadeln vom Schmp. 133° (138—139°), die unzersetzt sublimiren und beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol in Anilin und Oxypipitzahoïnsäure, mit Ammoniak und Anilin in Perezenoxim zerfallen —; mit *o* und *p* Toluidin zu den entsprechenden Toluidosäuren, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH \cdot C_7H_7$, die violette Nädelchen vom Schmp. 109—111° (307); 135—136° (308) resp. 136° bilden; mit Hydroxylamin zu Perezonoxim (Amidopipitzahoïnsäure), $OH \cdot C_{15}H_{18}NH_2O_2$ — braunen, flachen, leicht sublimirbaren, bei 153—154° schmelzenden Nadeln, die durch conc. Salzsäure in Ammoniak und Oxyperezon zerlegt werden —; mit Methylamin zu Methylamidoperezon, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot NH \cdot CH_3$ — kornblumenblaue Nadeln vom Schmp. 112—14°. —

Salze: Die Säure löst sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe. Das Baryumsalz ist dunkelpurpurfarbig und wenig in Wasser löslich. (Aus den Salzen der Alkalien und Erden scheidet Kohlendioxyd die Säure aus). — Bleisalz, $Pb \cdot C_{15}H_{18}O_3$. — Kupfersalz, $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$, dunkelgrünlichblau; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. —

Silbersalz, $Ag \cdot C_{15}H_{19}O_3$, dunkelpurpurfarben, amorph; leicht löslich in Alkohol, nicht in Wasser und Aether. — Acetylverbindung, $C_2H_3O\ C_{15}H_{19}O_3$, aus 1 Thl. Säure und 2 Thln. Acetanhydrid bei 100°, bildet bei 115° schmelzende trimetrische Krystalle (aus Alkohol) (309), die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. — Aethylester, $C_{15}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$ bildet bei 141° schmelzende Prismen (aus Alkohol).

Oxypipitzahoïnsäure (Oxyperezon), $C_{15}H_{20}O_4$ (s. o.), bildet glänzende, rothgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 129°; 133—134°. Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und wird daraus durch Kohlendioxyd gefällt. Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Geht durch kurzes Erwärmen auf 60—80° mit Vitriolöl in Perezinon, $C_{15}H_{18}O_3$, über (308). Bildet ein unbeständiges Dibromadditionsprodukt.

Perezinon, $C_{15}H_{18}O_3$, bildet blassgelbe Nadeln vom Schmp. 143—144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, noch leichter in Chloroform und Benzol. Wird durch Zinn und Salzsäure zu einem farblosen Körper reducirt. Liefert beim Erwärmen mit MILLON'schem Reagenz eine granatrothe Färbung. Es ist eine schwache Säure. —

Natriumsalz, $NaC_{15}H_{17}O_3$ (bei 60—70°), bildet goldgelbe Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Natronlauge löslich sind und durch Kohlendioxyd zersetzt werden.

Piscidin, $C_{29}H_{24}O_8$, findet sich in der Rinde von *Piscidia Erythrina* (Jamaika) (310). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 192°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, sowie unzersetzt in conc. Salzsäure, woraus es durch Wasser gefällt wird. Giftig.

Pityxylonsäure, $C_{25}H_{40}O_8$ (311).

Plumeriasäure, $C_{10}H_{10}O_5$, (312) findet sich an Kalk gebunden, im Milchsafte der *Plumeria acertifolia*, POIR. — Mikroskopische Krystalle. Schmp. 139°. Kaum löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether; schwer in Chloroform. Liefert mit Chromsäuregemisch Ameisensäure und eine zweibasich-dreiatomige Säure, $C_9H_8O_4$ oder $C_{11}H_{10}O_5$, die unzersetzt in feinen Nadeln sublimirt, sich schwer in Wasser löst und erst oberhalb 240° schmilzt. Mit Natriumamalgam bildet Plumeriasäure Hydroplumeriasäure, $C_{10}H_{12}O_5$. Bei der trocknen Destillation treten Essigsäure und Zimmtaldehyd (?) auf. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure.

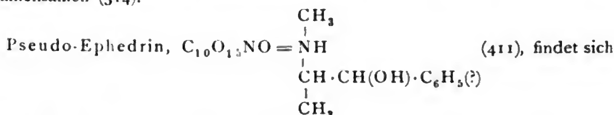
Salze: Kaliumsalz $K_4 \cdot C_{10}H_6O_5 + 3H_2O$, bildet grosse, monokline, zerfliessliche Krystalle.

Kalksalze, $Ca(C_{10}H_9O_5)_2 + 4H_2O$, bildet kleine Krystalle, die in 200 Thln. Wasser von 20° löslich sind. — $Ca \cdot C_{10}H_8O_5 + 5H_2O$, findet sich im Milchsafte der *Plumeria*; bildet rhombische Krystalle, die in 400 Thln. Wasser von 20° löslich sind. — $Ca_3(C_{10}H_7O_5)_2 + 8H_2O$ (auch $+ 10H_2O$), bildet kleine Prismen.

Silbersalze: $Ag_2C_{10}H_8O_5 + H_2O$, ist ein in Wasser kaum lösliches Krystallpulver. — $Ag_3 \cdot C_8H_7O_5 + H_2O$ bildet Nadeln.

Primulacampher, $C_{11}H_{12}O_5$, findet sich in der Wurzel von *Primula veris* (313) und wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Sechsseitige Blättchen; Schmp. 49°; siedet oberhalb 200° unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Chromsäuregemisch Salicylsäure.

Propaescinsäure, $C_{51}H_{80}O_{22}$, findet sich in den Cotyledonen der Rosskastaniensamen (314).



Pseudo-Ephedrin, $C_{10}O_{15}NO = NH(CH_3)—CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$(?) (411), findet sich im Kraut von *Ephedra spec.*

Darstellung. Das Kraut wird mit Alkohol extrahirt, das Lösungsmittel abdestillirt und der Extract zur weiteren Reinigung mit Ammoniak versetzt, darauf mit Chloroform ausgeschüttelt.

Krystalle von schwachem, angenehmem Geruch. Schmp. 114—115°. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salze: Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}NO\cdot HCl$, blidet feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmp. 176°.

Bromhydrat, $C_{10}H_{15}NO\cdot HBr$. Schmp. 174—175°.

Jodhydrat, $C_{10}H_{15}NO\cdot HJ$. Schmp. 165°.

Aurat, $C_{10}H_{15}NO\cdot HCl\cdot AuCl_3$, bildet lange, verzweigte Nadeln (aus Wasser).

Chloroplatinat, Pikrat, Perjodid, Jodcadmium-Jodwismuthsalz sind Oele.

Die Base ist secundär; sie bildet mit salpetriger Säure das Nitrosamin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, vom Schmp. 80—82°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht nur Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht Methylamin und ein Oel, das bei der Oxydation Benzoësäure liefert.

Mit Benzoylchlorid entsteht $C_{10}H_{13}NO(C_6H_5CO)_2$, krystallinisch. Schmelzpunkt 119—120°. Die Acetylverbindung krystallisirt nicht.

Das Pseudo-Ephredin ist giftig; es wirkt innerlich mydriatisch, während eine 1proc. Lösung, direkt ins Auge gebracht, keine *Mydriasis* hervorruft.

Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?), findet sich im Holze von *Quassia amara* und *Q. excelsa* (315); vielleicht auch in der Rinde von *Simaruba amara*, HAYNE.

Darstellung (316). Fein geraspeltes Quassiaholz wird in das 4½fache kochenden Wassers eingetragen, das Gemisch 6 Stunden lang warm gehalten, dann dekantirt und der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Auszüge werden bei gelinder Wärme concentrirt und mit Tannin gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und mit Bleicarbonat im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht.

Perlmutterglänzende, feine Nadeln; monokline Krystalle, die bei 210—211° schmelzen und amorph erstarren. Schwer löslich in Wasser (316, 317), sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Essigsäure und Acetanhydrid. Rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 37\cdot8°$ (für Chloroformlösung). Löst sich in freien Alkalien und concentrirten Säuren, nicht in Alkalicarbonaten; wird durch Alkalien verharzt. Die wässrige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Quassiin unter Wasseraustritt in Quassid (s. u.) über. — Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$, das gegen 150—158° schmilzt; bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird Chlorwasserstoff entwickelt; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt ein Pulver $C_{32}H_{39}Cl_5O_8$, das bei 119—120° unter Zersetzung schmilzt (318). Mit Brom entsteht **Tribromquassid**, $C_{32}H_{37}Br_3O_8$, ein gelbliches, bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Pulver. — Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° entsteht Chlormethyl und Quassiasäure. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·7) und rothem Phosphor auf 250

bis 280° entstehen β-Durol, $C_{10}H_{14}$, ein Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{16}$, vom Siedepunkt 220—240° u. a. m. (219). Mit Phenylhydrazin bildet es ein amorphes, canariengelbes Pulver, $C_{42}H_{52}N_4O_8$, das sich, ohne zu schmelzen, bei 250° zersetzt (320).

Quassid, $C_{32}H_{40}O_9$ (316), bildet sich bei 24stündigem Erwärmen von 5 Thln. Quassiin mit 50 Thln. Wasser und 2 Thln. Schwefelsäure auf 90°; man filtrirt die warme Flüssigkeit; aus dem Filtrate scheidet sich dann beim Stehen das Quassid ab. — Es ist amorph, sehr bitter, schmilzt bei 192—194°; löst sich in Alkohol, reducirt FEHLING'sche Lösung und geht durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Quassiin über.

Quassiasäure, $C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$, bildet sich bei einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° von je 5 Grm. Quassiin und 40 Cbcm. Salzsäure (1:1). Versetzt man das Product mit Wasser, so fällt zuerst ein Harz und dann Quassiasäure, welche man aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende monokline Prismen; schmilzt unter Zersetzung bei 244—245°. Wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol ued Aether; löst sich in Alkalien mit röthlich-gelber Farbe; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grünlichgelb. Die Quassiasäure reducirt ammoniakalische Silber- und FEHLING'sche Lösung. Sie verbindet sich mit Hydroxylamin zu $C_{30}H_{38}N_2O_{10}$, gelblichen Prismen, die bei 228—230° unter Zersetzung schmelzen (319).

Quebrachol, $C_{20}H_{34}O$ (321), findet sich in der weissen Quebrachorinde und wird daraus durch Extraction mit Aether gewonnen. Es bildet farblose Blättchen, die bei 125° schmelzen und sublimirbar sind, ist linksdrehend, $\alpha_{(D)} = -29\cdot3°$; färbt sich mit Schwefelsäure roth und bildet ein bei 115° schmelzendes Monacetylderivat.

Quercetagetin, $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$, findet sich in den Blüthen verschiedener Tagetesarten, namentlich von *Tagetes patula* (322).

Darstellung. Die Blüthen werden mit 85proc. Alkohol erschöpft, die Lösung mit ½ Vol. Wasser versetzt, dann ⅘ des Alkohols abdestillirt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet; darauf mit dem vierfachen Gewicht Sand vermischt, mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform extrahirt und darauf mit Alkohol ausgekocht. Aus dieser Lösung fallt man das Quercetagetin durch Wasser. — Es bildet gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Quercin (Eichenbitter), Bitterstoft der Eichenrinde. — Kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle (323).

Ratanhiagerbsäure findet sich in der Rinde der Wurzel von *Krameria triandra* uud *Kr. tomentosa*. — Glänzende, tiefrothe, amorphe Masse, die sich auch in warmem Wasser unvollständig mit schmutzig rosarother Farbe, vollständig aber nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak löst; leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, dann gefällt; Leimlösung fällt fleischroth. — Ratanhiagerbsaures Bleioxyd, 2PbO, $C_{54}H_{24}O_{21}$ (324).

Durch längeres Erwärmen mit 5proc. wässriger Schwefelsäure wird die Säure in Zucker und Rathaniaroth, $C_{26}H_{22}O_{11}$, gespalten (324, 325).

Rhamnocathartin, unkrystallisirbarer Bitterstoff aus den Beeren von *Rhamnus cathartica* (326, 327).

Rhamnogerbsäure, aus dem Safte der Beeren von *Rhamnus cathartica*, L., dargestellt (327), bildet eine grüngelbe, amorphe zerreibliche Masse von bitterlich herbem Geschmack und neutraler Reaction.

Rheumgerbsäure, $C_{26}H_{26}O_{14}$, findet sich in der Rhabarberwurzel und wird daraus bereitet, indem man das wässrige Extrakt derselben mit absolutem Alkohol auszieht, mit Aether versetzt, filtrirt, die Lösungsmittel abdestillirt und mit Bleiacetat fällt. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die

Lösung enthält dann nur die Gerbsäure (das gleichzeitig in dem Niederschlag befindliche Phaeoretin bleibt beim Schwefelblei). —

Gelblich braunes, hygroskopisches Pulver von herbem Geschmack, unlöslich in Aether. Die braune wässrige Lösung reagirt sauer, fällt Eisenchlorid schwarzgrün, reducirt Gold- und Silbersalze schon in der Kälte und fällt Leim und Eiweiss. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Rheumgerbsäure in gährungsfähigen Zucker und in Rheumsäure, $C_{20}H_{16}O_9$, ein amorphes, rothes Pulver, gespalten (328).

Rhodotannsäure, $C_{14}H_6O_7$ (329), findet sich in den Blättern von *Rhododendron ferrugineum*, L. Sie ist ein bernsteingelbes, säuerlich-herbe schmeckendes, Eisenchlorid grün färbendes, Zinnchlorid schön gelb fällendes Pulver. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen einen rothgelben Niederschlag von Rhodoxanthin ab.

Rhusgerbsäure, in den Blättern von *Rhus Toxicodendron* enthalten, ist nicht krystallisirbar und liefert ein Bleisalz, $2PbO \cdot C_{18}H_{14}O_{13}$ (330).

Roccellin findet sich in *Roccella tinctoria* (33).

Pikroroccellin, $C_{27}H_{29}N_3O_5$ aus *Roccella fuciformis*, bildet lange, glänzende Prismen vom Schmp. 192°—94°. Geht durch verdünnte Natronlauge in einen Körper, $C_{24}H_{25}N_2O_3$, über, der beim Erhitzen, wie durch concentrirte Schwefelsäure in Xanthoroccellin, $C_{21}H_{17}N_2O_2$ — gelbe Nadeln — übergeht (332).

Roccellsäure, $C_{17}H_{32}O_4$, findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis* (333). — (334). Man kann die Flechte mit verdünntem Ammoniak extrahiren, mit Chlocalcium fällen und den Niederschlag mit Salzsäure zerlegen. — Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Borax und in Soda, Schmp. 132°. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure und geht dabei z. Thl. ins Anhydrid über. In concentrirter Kalilauge quillt die Säure auf und löst sich erst beim Verdünnen mit Wasser. In alkoholischem Kali löst sie sich leicht; beim Abdampfen erhält man fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes.

Salze. Kalksalz, $Ca \cdot C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$ ist amorph. —

Baryumsalz, $Ba \cdot C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°).

Bleisalz, $2Pb \cdot C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$.

Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{17}H_{30}O_4$.

Diäthylester, $C_{17}H_{30}O_4 \cdot (C_2H_5)$, ist ein Oel.

Roccellsäure-Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Roccellinsäure auf 220°—280°; der Rückstand wird bis zur schwach alkalischen Reaction mit Soda behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Oel, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol; auch in warmen Ammoniak, wobei es z. Thl. in ölige Roccellaminsäure, $C_{17}H_{33}NO_3$, übergeht.

Rosenfarbstoff, aus *Rosa Damascena* (335), Bleisalz, $C_{21}H_{29}Pb_2O_{30}$. Giebt mit Alkalien krystallisirende Verbindungen.

Rubichlorsäure, $C_{14}H_8O_9$, findet sich in den Blättern und der Wurzel von *Rubia tinctorum* (336, 337), im Kraute von *Asperula odorata* (338), im Kraute von *Galium verum* und *Galium aparine* (339). — Farblose oder schwach gelb gefärbte, amorphe Masse von fadem, ekelhaftem Geschmack; leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Ameisensäure und Chlorrubin, $C_{12}H_4O_3$, ein dunkelgrünes, in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Pulver.

Saflorgelb ist ein sehr veränderlicher Farbstoff des Saflors, der Blüthen von *Carthamus tinctorius*, L. (340).

Sagapenum ist der eingetrocknete Milchsaft von der persischen *Ferula*

Szovitsiana, Dec.; es kommt in braungelben bis rothbraunen Körnern oder Massen in den Handel, erweicht in der Hand, ohne bei höherer Temperatur zu schmelzen, riecht knoblauchartig und schmeckt scharf und bitter. Es enthält ein gelbes, dünnflüssiges, an der Luft verharzendes, ätherisches Oel, verschiedene Harze, Gummi, Aschenbestandteile und mechanische Beimengungen (341, 342).

Santal, $C_8H_6O_3$ (343), wird aus dem Santelholze, dem Holze von *Pterocarpus santalinus*, L. fil, gewonnen.

Darstellung: Geraspeltes Santelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die tiefrothe Abkochung mit Salzsäure gefällt, der voluminöse, ziegelrothe Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen mit Aether ausgezogen, die feuerrothe Lösung verdunstet, und der mit Alkohol verdünnte Rückstand der Krystallisation überlassen. Ausbeute: 1 Kgrm Holz liefert ca. 3·0 Grm. Santal.

Es bildet geruch- und geschmacklose, neutral reagirende Blätter und Tafeln, die der Benzoësäure gleichen; unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, schwer löslich in heissem Wasser, wässrigem Ammoniak, Kalkwasser und wässrigen Alkalicarbonaten, leicht in verdünnten, kaustischen Alkalien. Die letzteren Lösungen sind anfangs lichtgelb, werden an der Luft schnell roth, dann grün und endlich missfarbig. Chlorcalcium und Chlorbaryum erzeugen darin anfangs farblose, rasch aber sich färbende Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst das Santal mit citronengelber, Salpetersäure mit olivengrüner Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Kohlendioxyd und Protocatechusäure. — Das Santal ist eine schwache Säure; es ist isomer dem Piperonal (343).

Scillipikrin, Bitterstoff aus *Scilla maritima*. Amorph. (344).

Sclererythrin, Sclerojodin, Scleroxanthin, Sclerokrystallin sind Farbstoffe im Mutterkorn (345).

Scoparin, $C_{21}H_{22}O_{10}$, findet sich neben Sparteïn in *Spartium Scoparium*, L. (346).

Darstellung: Das wässrige Decoct der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten allmählich sich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung meist gallertartig ab, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen, hellgelben Krystallen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, sehr leicht in Alkalien und Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Beim Kochen mit Chlorkalklösung färbt es sich dunkelgrün. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Pikrinsäure; beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protocatechusäure (347). — Beim Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge starken Alkohols entsteht ein isomeres Scoparin, das in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist. Durch Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isomere Scoparin wieder in das normale über.

Scrophularin, Bitterstoff aus dem blühenden Kraute von *Scrophularia nodosa*, L. (348). — Bitter schmeckende krystallinische Schuppen; in Wasser löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Scrophularosmin, ein stearoptenartiger Körper, der sich neben dem vorigen findet und durch Destillation mit Wasserdampf von jenem getrennt wird. Unlöslich in Wasser.

Scrophularacrin, harzartige, in Wasser unlösliche Substanz und ein von dem obigen verschiedener Bitterstoff, Scrophularin, findet sich in *Scrophularia aquatica*, L. (348).

Sennapikrin, unkrystallisirbarer Bitterstoff der Sennesblätter (349).

Sequoien, $C_{13}H_{10}$, wird durch Destillation der Nadeln von Sequoia mit Wasserdämpfen erhalten. — Krystallinische Blättchen. Schmp. 105°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig (350).

Sicopirin, $C_{16}H_{12}O_5$, findet sich in der Wurzelrinde von *Bowdichia major* (351). Krystallinisch.

Shikimipikrin, $C_7H_{10}O_3$ (?) ist das toxische Princip der Früchte von *Illicium religiosum* (352, 353). Es bildet grosse, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 200°.

Spergulin, $(C_8H_7O_2)_x$, ist ein stark blau fluorescirender Körper aus den Samenschalen von *Spergula maxima*, W. (354) u. *Sp. vulgaris*. Braun, amorph; löslich in Alkohol mit tief blauer Fluorescenz, in conc. Schwefelsäure mit tief blauer Farbe.

Spiraein, $C_{51}H_{16}O_7$ (?), gelber Farbstoff der Blüthen von *Spiraea Ulmaria*, L. — Grünlich gelbes, krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Die Lösungen sind gelb und bei grösserer Concentration dunkelgrün. Auch wässriges Ammoniak und ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit gelber Farbe, letztere in der Wärme unter Entwicklung von Kohlendioxyd; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert gefällt. — In der Hitze zersetzt sich das Spiraein. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüngelber Farbe und Wasser scheidet es aus dieser Lösung unverändert aus. Durch Chromsäure oder durch Braunstein und Schwefelsäure werden Ameisensäure und Kohlendioxyd gebildet (355).

Strophantin findet sich in den Samen von *Strophantus hispidus* (356). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Sycoretin, amorphe Substanz aus *Ficus rubiginosa* (357).

Syringopikrin, $C_{26}H_{24}O_{17}$ (358), Bitterstoff der Rinde von *Syringa vulgaris* und wahrscheinlich auch von *Ligustrum vulgare*. — Es bildet eine gelbe, durchsichtige, zu einem weissen, luftbeständigen Pulver zerreibliche Masse von stark bitterm Geschmack und schwach saurer Reaction. Es schmilzt unter 100° und erstarrt wieder zu einer spröden Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen werden durch Gerbsäure weiss, durch Bleiessig und Eisenchlorid nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grünlicher, in Braun übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich unter Entwickelung eines aromatischen Geruches ein braunes Harz ab und die Lösung reducirt nun FEHLING'sche Lösung. Syringopikrin reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Ostindisches Takamahak, entweder von *Calophyllum Inophyllum*, L., oder von *C. apetalum*, WILLD., stammend, ist ein gelbgrünes, durchscheinendes, angenehm riechendes, bitter und gewürzhaft schmeckendes, in Alkohol völlig lösliches Weichharz. — Der auf Madagascar als Wunderbalsam viel benutzte grüne Marienbalsam oder bourbonische Takamahak stammt von *Calaphyllum Tacamahaca*, WITLD.

Tanacetin, $C_{11}H_{16}O_4$, Bitterstoff im Kraute von *Tanacetum vulgare* (359). — Amorph; leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether.

Tanghinin, Bitterstoff aus den Fruchtkernen von *Tanghinia madagascariensis*, PET. TH., eines in Madagascar einheimischen Strauches (360, 409). — Farblose, glänzende, durchsichtige Schuppen, die in der Luft verwittern; von bitterm und anhaltend scharfem Geschmack. Sehr giftig.

Tannecortepinsäure, $C_{28}H_{26}O_{12}$; röthlich-braunes Pulver (111).

Tannopinsäure, $C_{26}H_{30}O_{13}$ (111).

Taraxacin, krystallinischer Bitterstoff aus dem in Wasser löslichen Theile des frischen Milchsaftes von *Leontodon Taraxacum*, L. (361, 262).

Taraxacerin, $C_{40}H_{40}O_5$, Bitterstoff, der aus der weingeistigen Lösung des in Wasser unlöslichen Theils des Milchsaftes von *Leontodon Taraxacum* gewonnen wird. — Krystallwarzen (362).

Taxin, $C_{37}H_{52}O_{10}N$ (cf. Art. Alkaloide; dies. Hdw. I, pag. 235,) (363), Alkaloid aus *Taxus baccata*. — Amorph. Schmp. 82°. Beim Erhitzen im Glasrohre schmilzt das Taxin unter Bildung weisser Nebel, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens zu Oeltropfen verdichten und beim Erkalten wieder erstarren, während gleichzeitig ein charakteristischer, aromatischer Geruch auftritt. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform, nicht in Benzol. — Concentrirte Schwefelsäure färbt intensiv purpurviolett, Fröhde's Reagenz intensiv rothviolett. Die schwach sauren, wässrigen Lösungen des Alkaloids geben mit Jod-Jodkalium und Jodwismuth-Jodkalium gelbe Fällungen; mit phosphormolybdänsaurem Natron gelblichweisse Fällung; werden ferner durch Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure gefällt und geben noch in verdünnten Lösungen mit den fixen Alkalien und Ammoniak weisse, im Ueberschusse unlösliche Niederschläge.

Das Taxin bildet mit Säuren in Wasser lösliche, nur schwer krystallinisch herzustellende Salze.

Salze: Salzsaures Taxin, $C_{37}H_{52}O_{10}N\cdot HCl$, fällt krystallinisch aus, wenn in die ätherische Taxinlösung trockner Chlorwasserstoff geleitet wird.

Schwefelsaures Taxin, $(C_{37}H_{52}O_{10}N)_2H_2SO_4$.

Chloroplatinat: $(C_{37}H_{52}O_{10}N\cdot HCl)_2PtCl_4$.

Aurat: $(C_{37}H_{52}O_{10}N\cdot HCl)_2AuCl_3$.

Taxinäthyljodid, $C_{37}H_{52}O_{10}N\cdot C_2H_5J$, entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Taxin bei 100°. — Krystallinisch.

Telaescin, $C_{18}H_{30}O_7$, findet sich fertig gebildet in den reifen Kapseln der Rosskastanienfrüchte (364).

Tormentillgerbsäure, $C_{26}H_{22}O_{11}$, findet sich neben viel Chinovasäure und wenig Ellagsäure in der Wurzel von *Potentilla Tormentilla*, Schrank (365). Amorph, röthlichgelb (366).

Taxicodendronsäure ist der wirksame Bestandtheil des Giftsumachs, *Rhus Toxicodendron*, L.; eine flüchtige Säure (367).

Tulucunin, $C_{10}H_{14}O_4$, findet sich in der Rinde von *Carapa Tulucuna* (Guyana) (368). Es bildet eine hellgelbe, amorphe Masse; wenig löslich in Wasser, nicht in Aether, wohl aber in Alkohol und Chloroform. Wird von Vitriolöl in der Kälte blau gefärbt, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

Ulexin, $C_{11}H_{14}N_2O$. Krystalle. Schmp. 151° (410).

Urson, $C_{20}H_{32}O_2$, wird durch Extraction mit Aether aus den Blättern von *Arbutus Uva Ursi*, L. (369), gewonnen; es findet sich in den Blättern einer *Epacris*-Art (370). — Es bildet feine, farblose, seideglänzende Nadeln ohne Geruch und Geschmack. Schmp. 198—200° (371); sublimirt in höherer Temperatur anscheinend unzersetzt. Es ist nicht löslich in Wasser, wässrigen Säuren und Alkalien, schwer in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit oranger, von concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe gelöst.

α-Usninsäure, $C_{18}H_{18}O_7$ oder $C_{54}H_{50}O_{21}$ (?) (372, 373, 374), gehört zu den verbreitetsten Flechtensäuren. Sie wurde bisher gefunden in *Usnea florida*, Hoffm., *U. hirta*, Hfm., *U. plicata*, Hfm., *U. barbata*, Fr., *Cladonia digitata*, *Cl. macilenta*, *Cl. unsinata*, *Parmelia furfuracea*, Ach., *P. saxatilis*, Ach., *P. sarmentosa*,

FR., *Biatora lucida*, FR., *Lecidea geographica*, *Lecanora ventosa*, ACH., *Ramalina calycaris*, ACH., und *Evernia Prunastri*, ACH.

Darstellung: Man macerirt die Flechten 20 Minuten lang mit verdünnter Sodalösung, fällt die Lösung mit Salzsäure, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und Wasser bei 40° und fällt das Filtrat mit Salzsäure (375, 376).

Schwefelgelbe Prismen. Schmp. 202°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Aether. Es ist eine sehr schwache Säure, die aus dem Natrium- und Calciumsalz schon durch Kohlendioxyd ausgetrieben wird. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wandelt sie sich in Usnolsäure um; bei der trocknen Destillation entsteht β-Orcin.

Salze: (375). Natriumsalz, $NaC_{18}H_{17}O_7$, wird dargestellt, indem man 1 Thl. Säure mit 20 Thln. siedenden Wassers und darauf bis fast zur völligen Lösung mit Natron übergiesst. — Blassgelbe, seideglänzende Nadeln. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Kaliumsalz, $K \cdot C_{18}H_{17}O_7 + 3H_2O$, entsteht durch Kochen der Säure mit Kaliumcarbonat; bildet Blätter (aus Alkohol), die schwer löslich in Wasser sind.

Baryumsalz, $Ba(C_{18}H_{17}O_7)_2$ (bei 100°), aus dem Kaliumsalz und Chlorbarium, ist ein seideglänzender, in Wasser unlöslicher, in starkem Alkohol löslicher Niederschlag. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ist wasserfrei und löst sich nur nach vorherigem Behandeln mit heissem Wasser wieder in Alkohol.

Kupfersalz, $Cu(C_{18}H_{17}O_7)_2$ (bei 100°), ist ein grasgrüner Niederschlag.

Calciumsalz: Beim Kochen der filtrirten Lösung von Usninsäure und Kalkmilch entsteht ein Niederschlag, der aus rhomboïdalen, tiefgelben Krystallen besteht (charakteristisch!); das Salz wird durch Kohlensäure zerlegt.

Usnolsäure, $C_{27}H_{24}O_{10}(C_{26}H_{24}O_{10})$ (377).

Darstellung: Ein Theil Usninsäure und 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure werden 3 Stunden lang auf 60° erwärmt, die Lösung dann in 15 Thle. Wasser gegossen, der Niederschlag mit 30 Thln. Wasser behandelt, filtrirt und der Rückstand mit 10 Thln. Alkohol ausgekocht. Man lässt einen Tag stehen, filtrirt und löst den Niederschlag in 40 Thln. kochenden Alkohols (376). — Kleine gelbliche Prismen. Schmp. 213·5°. Fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, wenig in kochendem Alkohol.

β-Usninsäure (Cladoninsäure) findet sich in *Cladonia rangiferina* (374). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmp. 175° (375).

Variolarin, aus *Variolaria dealbata*. Krystallinisch (376).

Vicin, $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$, ist neben Convicin, $C_{10}H_{14}N_3O_7 + H_2O$(?) Bestandtheil von *Vicia sativa*. Es bildet feine, büschelförmige Nadeln. Beim Kochen mit Kalilauge wie mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure entstehen Ammoniak und Divicin, $C_{30}H_{50}N_{30}O_{16}$(?) (377).

Viscin, $C_{10}H_{24}O_4$(?), findet sich in der Rinde von *Viscum album* (378). — Es bildet eine honigartige, geschmacklose Masse; bei der Destillation liefert es Viscen, ein bei 227—229° siedendes Oel u. a. m. Mit concentrirter Natronlauge bildet es ein krystallisirtes Natriumsalz.

Ausser Viscin ist in der Mistelrinde noch Viscikautschin, $C_8H_{16}O$, eine zähe, klebrige Masse vom spec. Gew. 0·978, die in Alkohol und kaltem Aether unlöslich ist, enthalten.

Xanthorreaharz: Die einzelnen Species der Gattung Xanthorrea, besonders *X. hastilis*, *australis*, *arborea* etc. liefern auf der Oberfläche der Stämme sich ansammelnde Harzmassen, die unter dem Namen »rothes Xanthorreaharz“ »Nuttharz, Acaroidharz« in rothen Stücken von schwachem Benzoëgeruch, und gelbes Harz »Botanybayharz, *resina lutea*« in länglich runden, nussgrossen, intensiv nach Benzoë riechenden Stücken in den Handel kommen. — Das letztere liefert mit Salpetersäure reichlich Pikrinsäure neben Oxalsäure und Nitrobenzoësäure; beim

Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoësäure neben Protocatechusäure, Brenzcatechin und Resorcin (381).

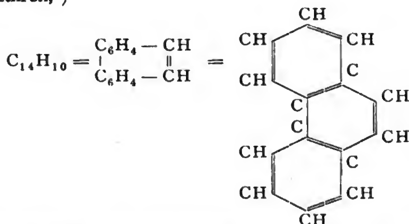
Xanthoxylin, $C_{10}H_{12}O_4$, findet sich im japanesischen Pfeffer, den Früchten von *Xanthoxylum piperitum* (382). — Man destillirt den Pfeffer mit Wasser und fractionirt das übergegangene Oel. — Bei 130° geht Xanthoxylen, $C_{10}H_{16}$, über und aus dem Rückstand scheidet sich beim Stehen Xanthoxylin aus. — Grosse, schiefwinklige Krystalle (aus Aether). Schmp. 80°. Destillirt unzersetzt. Nicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Das Xanthoxylin ist isomer mit Cantharidin.

Xanthoxyloïn, $C_{14}H_{14}O_2$, findet sich in der Rinde von *Xanthoxylon fraxineum* (383). — Farblose, neutrale, monokline Krystalle. Schmp. 131—131·5°. Unlöslich in Wasser; in den sonst gebräuchlichen Mitteln löslich.

Zeorin, $C_{13}H_{22}O$ (384), indifferenter Stoff aus *Zeora sordida*. Schmp. 230 bis 231°.

AHRENS.

Phenanthren,*)



Der Kohlenwasserstoff wurde gleichzeitig von FITTIG und OSTERMAYER (1, 2) und von GLASER (3, 4, 5) im Rohanthracen aufgefunden und erhielt von FITTIG den Namen Phenanthren wegen seiner Beziehung zum Diphenyl und seiner Iso-

*) FITTIG u. OSTERMAYER, Ann. 166, pag. 361. 2) FITTIG u. OSTERMAYER, Ber. 5, pag. 933. 3) GRAEBE, Ber. 5, pag. 861. 4) GRAEBE, Ber. 5, pag. 968. 5) GLASER, Ber. 5, pag. 982. 6) GRAEBE, Ann. 167, pag. 131. 7) BARBIER, Jahresber. 1876, pag. 365. 8) GRAEBE, Ber. 7, pag. 48. 9) SCHULTZ, Ann. 196, pag. 1. 10) SCHULTZ, Ann. 203, pag. 95. 11) SCHULTZ, Ber. 11, pag. 215. 12) SCHULTZ, Ber. 12, pag. 235. 13) ANSCHÜTZ u. JAPP, Ber. 11, pag. 211. 14) BARBIER, Jahresber. 1874, pag. 359. 15) SCHULTZ, Ber. 10, pag. 113. 16) KRAMEERS, Ann. 189, pag. 129. 17) LETNY, Ber. 11, pag. 1210. 18) PRUNIER, Jahresber. 1879, pag. 317. 19) JACKSON u. WHITE, Jahresber. 1880, pag. 462 u. 1882, pag. 432. 20) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ber. 15, pag. 1484. 21) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ber. 15, pag. 2179. 22) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ann. 210, pag. 396. 23) JAPP, Jahresber. 1880, pag. 893. 24) GOLDSCHMIEDT u. v. SCHMIDT, Wien. Acad. Ber. (2) 1881, (Bd. 83) pag. 7. 25) HAYDUCK, Ann. 167, pag. 177. 26) SCHMIDT, Ber. 7, pag. 205. 27) OSTERMAYER, Ber. 7, pag. 1089. 28) SCHMIDT, Ber. 12, pag. 1159. 29) ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ann. 196, pag. 32. 30) SCHULTZ, Ann. 203, pag. 107 Anm. 31) WENSE, Ber. 19, pag. 761 Anm. 32) RAMSAY, Jahresber. 1881, pag. 43. 33) JOURDAN, Ber. 16, pag. 660. 34) ZETTER, Ber. 11, pag. 164. 35) RUOFF, Ber. 9, pag. 1490. 36) SMITH, Jahresber. 1879, pag. 1063 u. 1070. 37) WILLGERODT, Ber. 11, pag. 604. 38) LIEBERMANN u. PALM, Ber. 8, pag. 377. 39) GRAEBE, Ber. 8, pag. 1056. 40) ANSCHÜTZ, Ber. 11, pag. 1217. 41) MERZ u. WEITH, Ber. 12, pag. 677. 42) REHS, Ber. 10, pag. 1252. 43) JAPP u. SCHULTZ, Ber. 10, pag. 1661. 44) MORTON u. GEYER, Jahresber. 1880, pag. 932. 45) MORTON u. GEYER, Ber. 13, pag. 1870. 46) E. FISCHER, Jahresber. 1880,

merie mit Anthracen. Die richtige Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$ wurde zuerst von GRAEBE erkannt (3, 4, 6).

Constitution des Phenanthrens. Nach den Untersuchungen von OSTERMAYER und FITTIG wird das Phenanthren zu Phenanthrenchinon und weiter zu Diphensäure oxydirt (1), welch letztere als Diphenyldicarbonsäure zu betrachten ist (1). Da ferner Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronkalk Diphenyl liefert, so muss dem Phenanthren zweifellos die Formel $C_{12}H_8\begin{matrix}\diagup CH\\ \parallel\\ \diagdown CH\end{matrix}$ zukommen. Ferner folgt aus der Synthese des Phenanthrens aus Stilben (6, 7) $\begin{matrix}C_6H_5-CH\\ \parallel\\ C_6H_5-CH\end{matrix}$, Dibenzyl (6), $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ und Toluol (8), dass die Gruppe $-CH=CH-$ beiden Benzolkernen angehört und führt dies mithin zur Formel

$$\begin{matrix}C_6H_4-CH\\ | \qquad \parallel\\ C_6H_4-CH\end{matrix}.$$

Dass endlich Phenanthren ein Orthoderivat des Diphenyls ist, folgt aus den Untersuchungen von SCHULTZ (9, 10, 11, 12), welcher zeigte, dass die Diphensäure eine Diorthodiphenylcarbonsäure ist, weil die aus ihr entstehende Diamidodiphensäure identisch ist mit der aus m-Nitrobenzoësäure erhaltenen Diamidodiphenyldicarbonsäure, welche bei der Destillation mit Kalk Di-p-Amidodiphenyl liefert. Dieser Schluss wird noch dadurch bestätigt, dass bei der Oxydation von Phenanthrensulfonsäure und von Phenanthrenchinon Phtalsäure erhalten wird.

Bildung. Das Phenanthren bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, beim Durchleiten der Dämpfe von Stilben (5, 7, 14), Dibenzyl (5), Toluol (8), Ditolyl (7, 14), Terpentinöl (15), Phenol (16), eines Gemenges von Diphenyl und Aethylen (14), von Styrol und Benzol, von Aethylen und Benzol (14) und bei der Destillation der Petroleumrückstände (17, 18). Ferner bildet es sich bei der Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (19), bei der Destillation des Morphins (22) und den stickstofffreien Zersetzungsprodukten des Codeïns (20) und Codäthylins (21), und aus einigen seiner Derivate, so beim Er-

pag. 932. 47) E. FISCHER, Ber. 13, pag. 314. 48) ANSCHÜTZ u. SIEMIENSKI, Ber. 13, pag. 1179. 49) JAPP, Chem. soc. 37, pag. 83. 50) EUGEN FISCHER, Ber. 13, pag. 317. 51) EUGEN FISCHER, Jahresber. 1880, pag. 649. 52) GOLDSCHMIEDT, Monatshefte. 2, pag. 444. 53) GOLDSCHMIDT, Wien. Acad. Ber. (2) 1884, pag. 30. 54) STEBBINS, Jahresber. 1881, pag. 490. 55) RUPP, Ber. 17, pag. 377. 56) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 116. 57) SCHMIDT, Journ. pr. Chem. (2) 9, pag. 255. 58) SCHRÖDER, Ber. 13, pag. 1071. 59) BAEYER u. FRIEDLÄNDER, Ber. 10, pag. 126, 60) FRIEDLÄNDER, Ber. 10, pag. 534. 61) LACHOWICZ, Ber. 16, pag. 330. 62) JAPP, Ber. 12, pag. 1306. 63) JAPP, Ber. 13, pag. 761. 64) MERZ u. WEITH, Ber. 16, pag. 2870. 65) WITTENBERG u. VICTOR MEYER, Ber. 16, pag. 502. 66) LAUBENHEIMER, Ber. 8, pag. 224. 67) VICTOR MEYER, Ber. 16, pag. 2972. 68) ODERNHEIMER, Ber. 17, pag. 1338. 69) VICTOR MEYER, Ber. 16, pag. 1624. 70) ANSCHÜTZ u. SCHULTZ, Ber. 9, pag. 1404. 71) STRASBURGER, Ber. 16, pag. 2346. 72) STUVE, Ber. 10, pag. 75. 73) ANSCHÜTZ u. P. MEYER, Ber. 18, pag. 1942. 74) KLEEMANN u. WENSE, Ber. 18, pag. 2168. 75) LIEBERMANN u. JACOBSON, Ann. 211, pag. 69 Anm. 76) KLINGER, Ber. 19, pag. 1870. 77) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ber. 15, pag. 1486. 78) v. GERICHTEN u. SCHRÖTTER, Ber. 15, pag. 2179. 79) GRAEBE, Ber. 7, pag. 784. 80) ZINCKE, Ber. 12, pag. 1641. 81) SOMMARUGA, Ber. 12, pag. 982. 82) SOMMARUGA, Monatsh. 1, pag. 145. 83) JAPP u. BURTON, Journ. of. Chem. Soc. 49, pag. 845 u. Ber. 20 Ref., pag. 59. 84) GOLDSCHMIDT, Ber. 16, pag. 2178. 85) MASON, Ber. 19, pag. 112. 86) HINSBERG, Ber. 17, pag. 323. 87) HINSBERG, Ber. 18, pag. 1228; Ann. 237, pag. 340. 88) ZINCKE, Ber. 16, pag. 1563. 89) JAPP u. WILCOCK, Jahresber. 1881, pag. 653. 90) JAPP

hitzen des Phenanthrenchinons mit Zinkstaub (1, 6) und bei der Destillation der Phenanthrencarbonsäuren mit Natronkalk (23). In bedeutender Menge (45 %) findet sich das Phenanthren auch im Stuppfett (27).

Darstellung. Das Phenanthren wird aus dem Rohanthracen gewonnen (1, 6, 25, 26). Man unterwirft dasselbe einer langsamen, fractionnirten Destillation und sammelt das von 320 bis 350° übergehende Produkt (27). Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten verlohnt es sich, weiter zu fractionniren und das Destillat von 339–342° gesondert aufzufangen (28). Das Produkt wird dann, da es noch Anthracen und andere Kohlenwasserstoffe enthält, aus vielem, heissem Alkohol umkrystallisirt. Die erste Krystallisation enthält fast nur Anthracen. Aus der Mutterlauge wird das Phenanthren schon durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. — Man kann das Phenanthren von Anthracen auch dadurch trennen (26), dass man die alkoholische Lösung mit Salpetersäure kocht, wobei Phenanthren fast garnicht angegriffen wird, während Anthracen sich in Anthrachinon und Dinitroanthrachinon verwandelt, welche sich in Gestalt eines harzigen Kuchens abscheiden. Auch durch Behandeln mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure lässt sich Phenanthren vom Anthracen trennen, da auch dies Oxydationsgemisch leichter auf Anthracen als auf Phenanthren einwirkt (39, 30). Ferner kann man das Phenanthren zur Reinigung in die Pikrinsäureverbindung überführen (6, 29) und das Pikrat wieder durch Ammoniak zerlegen. Durch Umkrystallisiren aus Toluol lässt sich gleichfalls anthracenreiches Phenanthren reinigen (31).

Eigenschaften. Das Phenanthren krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 99° (1), 100° (6), 96° (27). Siedep. 340° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es sublimirt schon bei niedriger Temperatur (1). Dampfdichte (im Schwefeldampf) bestimmt zu 6·29 (6), Molecularvolumen 196·71 (32). In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. (100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 2·62 Thle. und bei Siedetemperatur 10·08 Thle.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. In jedem Verhältniss löslich in kochendem Toluol. Die Lösungen zeigen eine schwach-blaue Fluorescenz.

Reactionen. Durch Oxydationsmittel wird Phenanthren in das Chinon übergeführt. Durch Reductionsmittel wird es nur schwierig verändert. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung, Jodwasserstoffsäure bewirkt in der Hitze (200°) die Bildung eines Tetrahydrürs (6). Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Monosulfonsäure; rauchende Schwefelsäure bildet Disulfonsäure, Salpetersäure erzeugt ein Nitroderivat (6). Chlor und Brom liefern Additions- und Substitutionsprodukte. Alkohol und Cyankalium verwandeln es in einen gelben, amorphen Körper (33).

u. WILCOCK, Jahresber. 1880, pag. 737. 91) JAPP u. STREATFEILD, Jahresber. 1882, pag. 787. 92) JAPP u. STREATFEILD, Jahresber. 1882, pag. 789. 93) JAPP u. MILLER, Ber. 17, pag. 2825. 94) JAPP u. STREATFEILD, Ber. 16, pag. 275. 95) JAPP u. STREATFEILD, Ber. 16, pag. 726. 96) JAPP, Ber. 16, pag. 282. 97) LACHOWICZ, Ber. 17, pag. 1162. 98) LACHOWICZ, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 172. 99) LACHOWICZ, Ber. 17, pag. 2518. 100) ZEIDLER, Ann. 191, pag. 295. 101) WENSE, Ber. 19, pag. 762. 102) WITT, Ber. 20, pag. 1185. 103) Actienges. für Anilinfabrikation in Berlin, Ber. 20 Pat., pag. 669. 104) JAPP u. MÜLLER, Chem. Soc. 51, pag. 843 u. Ber. 20, Ref. pag. 171. 105) JAPP u. MÜLLER, Ber. 16, pag. 2416. 106) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 20, Ref. pag. 3076. 107) WEGERHOFF, Ber. 21, pag. 2356. 108) STRACHE, Ber. 21, pag. 2362. 109) R. LACHOWICZ, Monatsh. für Chem. 9, pag. 605 u. Ber. 21 Ref., pag. 661. 110) LUDWIG KNORR, Ber. 22, pag. 181 u. 1113. 111) HESSE, Ann. 222, pag. 232. 112) LUDWIG KNORR, Ber. 22, pag. 1113. 113) V. GERICHTEN u. FISCHER, Ber. 19, pag. 794. 114) MASON, Chem. Soc. 1889 I, pag. 107; Ber. 22, pag. Ref. 346. 115) KARL AUWERS u. V. MEYER, Ber. 22, pag. 1985. 116) KOSTANECKI, Ber. 22, pag. 1348. 117) KLINGER, Ber. 19, pag. 1869. 118) HEIM, Ber. 21, pag. 2306. 119) GRAEBE u. AUBIN, Ann. 247, pag. 257. 120) JAPP u. KLINGEMANN, Chem. soc. Sitzungsber. vom 6. März 1890; Chemiker-Zeitung 1890, pag. 377.

Nachweis. Man oxydirt die Substanz mit Chromsäure und Eisessig, wäscht das entstehende Chinon mit Sodalösung und heissem Wasser und erwärmt dann das Produkt mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, welche das Phenanthrenchinon auflöst. Aus dem Filtrat wird das Chinon wieder durch eine Mineralsäure abgeschieden.

Zum Nachweis des Phenanthrens in anderen Kohlenwasserstoffen, namentlich Anthracen, kocht man das Gemenge mit Alkohol und Salpetersäure (siehe Darstellung).

Doppelverbindungen.

α-Chlor-m-Dinitrobenzol-Phenanthren, $C_6H_3(NO_2)_2Cl \cdot C_{14}H_{10}$ (37). Lange, orangefarbige Nadeln. Schmp. 44°.

Chlortrinitrobenzol-Phenanthren, Pikrylchlorid-Phenanthren (38), $C_6H_2(NO_2)_3Cl \cdot C_{14}H_{10}$. Citronengelbe Nadeln. Schmp. 88°.

Pikrinsaures Phenanthren, $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_{14}H_{10}$ (6, 1, 25), scheidet sich in goldgelben Nadeln aus beim Vermischen kalt gesättigter Lösungen beider Körper in Alkohol. Schmp. 143°, 145° (corr.). Löslich in 36—38 Thln. Alkohol (95 %) bei 15°; leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether. Zersetzt sich durch kochendes Wasser, leichter durch Ammoniak oder Alkalien, nicht durch kochenden Alkohol.

Additionsprodukte.

Phenanthrentetrahydrür, $C_{14}H_{14}$ (6, 39, 106), erhält man nach Graebe wenn man 6 Grm. Phenanthren mit 7 Grm. Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) und 1½ Grm. amorphem Phosphor 6—8 Stunden in einer Röhre auf 210—240° erhitzt; den erhaltenen Kohlenwasserstoff zur Zerstörung der Beimengungen mit Natrium erhitzt und dann fractionnirt. Leichter noch erhält man die Verbindung durch Reduction des Phenanthrens durch Natrium und Alkohol (106). Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, aber schwachem Geruch. Siedep. 300—310° (39), 300—304° (106), spec. Gew. bei 10·2° 1·067. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0°. Leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Chromsäure in Eisessig oxydirt, bildet sich Phenanthrenchinon.

Phenanthrenoctohydrür, $C_{14}H_{18}$ (6), wird neben anderen Wasserstoffadditionsprodukten durch Reduction des Phenanthrens mit Jodwasserstoffsäure bei über 240° erhalten.

Phenanthrendibromid (1, 25), wird erhalten beim langsamen Vermischen der mit Eis gekühlten Lösungen von Phenanthren und Brom in Schwefelkohlenstoff. Farblose, wohl ausgebildete, flache, vierseitige Prismen.

Zersetzt sich leicht; auch schon beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 98°, indem Bromwasserstoff abgegeben und Bromphenanthren gebildet wird. Die gleiche Zersetzung erleidet es beim Erhitzen mit Wasser und durch essigsaures Silber in Eisessiglösung. Silberlösung bringt in der kalten weingeistigen Lösung einen Niederschlag von Bromsilber hervor. Alkoholisches Kali löst das Dibromid unter Bildung von Phenanthren und Bromkalium. Cyankalium zersetzt die alkoholische Lösung unter Bildung von Phenanthren (40).

Dichlorphenanthrentetrachlorid siehe unter den Substitutionsprodukten.

Substitutionsprodukte.

Chlorderivate (3, 41).

Chlorphenanthren, $C_{14}H_9Cl$ (41). Bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Phenanthren neben Dichlorphenanthren und dem als Hauptprodukt entstehenden Dichlorphenantrentetrachlorid und wird aus den beim Umkrystallisiren des Dichlorphenanthrens aus Eisessig erhaltenen Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Farbloses Oel, in Wasser unlöslich, in

den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich. Bei geringer Temperaturerhöhung zersetzt es sich unter Verkohlung.

Dichlorphenanthren, $C_{14}H_8Cl_2$ (41), wird ebenfalls bei der Darstellung des Dichlorphenanthrentetrachlorids als Nebenprodukt erhalten und fällt aus der Mutterlauge des ersteren beim Versetzen mit Wasser als halbzähe, weisse Flocken. Leicht löslich in Eisessig, Essigäther, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn. Schmilzt bei geringer Temperaturerhöhung zu einer öligen Flüssigkeit, die bei Wasserbadtemperatur beständig ist, sich aber bei höherer Temperatur energisch zersetzt.

Dichlorphenanthrentetrachlorid, $C_{14}H_8Cl_2 \cdot Cl_4$ (41). Darstellung s. beim Monochlorphenanthren.

Lange, farblose Spiesse; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol. Schmp. 145°. Zersetzt sich etwas über dem Schmelzpunkt unter Aufschäumen und Salzsäureabgabe und unter Bildung von etwas Tetrachlorphenanthren. Beim Kochen mit alkoholischem Kali werden ein, dann zwei Chloratome abgegeben, wobei sich ebenfalls etwas Tetrachlorphenanthren bildet.

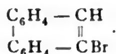
Tetrachlorphenanthren (41). Bildung siehe bei Dichlorphenanthrentetrachlorid. Bildet sich ferner, wenn man in der Kälte zu Phenantren tropfenweise Antimonpentachlorid hinzusetzt, die Reactionsmasse durch Auskochen mit Salzsäure von den Antimonverbindungen aufnimmt und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Aether, Benzol und Toluol, schwerer in Eisessig und kaum in Alkohol. Schmp. 171—172°. Sublimirt etwas über dem Schmelzpunkt unter geringer Verkohlung. Alkoholische Kalilauge lässt es selbst bei längerem Kochen unverändert.

Hexachlorphenanthren, $C_{14}H_4Cl_6$ (41). Entsteht bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Phenanthren oder seine niederen Chlorirungsstufen im geschlossenen Rohr bei 120—140°. Man kocht das Reactionsprodukt mit Salzsäure aus, löst in Eisessig und fällt die Verbindung aus der Lösung mit überschüssigem Wasser in lichtgelben Flocken, welche durch Sublimation gereinigt werden. Federbartartig zusammengesetzte, weisse, leichte Nadeln. Schmp. 249 bis 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in heissem Eisessig.

Octochlorphenanthren, $C_{14}H_2Cl_8$ (41), bildet sich durch Erhitzen von Phenanthren oder chlorirtem Phenanthren mit überschüssigem Antimonpentachlorid im Rohr bei 180—200°. Reinigung durch Ausziehen der Reactionsmasse mit Eisessig, Fällen mit Wasser und Sublimation. Sublimirt bildet es einzeln stehende, etwas gelbliche Nadeln. Schmp. 270—280°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, leichter in heissem Eisessig; leicht löslich in Benzol und Toluol. Beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid auf 200—270° entsteht Perchlorbenzol und Perchlormethan (35, 41).

Bromderivate (34).

Bromphenanthren, wird dargestellt (34, 25), indem man Phenanthrendibromür auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht und das krystallinische Produkt aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, dünne, weisse Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 63°. Sublimirt und destillirt (40) (oberhalb 360°) unzersetzt. In alkoholischer Lösung entsteht durch Natriumamalgam Bromnatrium und Phenanthren. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung erhält man Phenanthrenchinon, und kommt dem Bromid deshalb folgende Formel zu:



Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali bleibt es bis 170° unverändert.

Ein Bromphenanthren von anderer Konstitution (25) findet sich in dem Schwefelkohlenstoff, aus welchem das Phenanthrendibromür bei seiner Darstellung auskrystallisirt ist und wird aus der beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibenden Masse mit Aether ausgezogen. Es ist gegen alkoholisches Kali und gegen Natriumamalgam beständig.

I. Dibromphenanthren, $C_{14}H_8Br_2$ (34, 25), erhält man beim Zusatz von 4 Mol. Brom zu einer ätherischen Lösung von Phenanthren in der Kälte. Nach 2 Stunden beginnt allmählich eine Bromwasserstoffentwicklung, die nach 24 Stunden beendet ist. Hierbei scheidet sich das Dibromphenantren in kleinen, zarten Nadeln ab, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Farblose, schöne, lange Spiesse (aus Alkohol). Schmp. 146—148°. Sublimirt etwas oberhalb des Schmelzpunktes in zu Büscheln vereinigten, etwas gelblichen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und den meisten Lösungsmitteln. Wird durch concentrirtes alkoholisches Kali nicht verändert.

Ein anderes Dibromphenanthren (34) bildet sich neben dem vorigen und ist in der ätherischen Mutterlauge enthalten. Tafeln. Schmilzt ohne Zersetzung bei 158°. Sublimirt nicht. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Wird durch concentrirtes alkoholisches Kali nicht verändert.

Ein drittes Dibromphenanthren (25) bleibt beim Bromiren des Phenanthrens in Schwefelkohlenstoff und nachherigem Ausziehen mit Aether als gelblich weisses Pulver zurück. Schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 202°.

Tribromphenanthren, $C_{14}H_7Br_3$ (25, 34). Durch Erhitzen einer Lösung von Dibromphenanthren in Schwefelkohlenstoff mit Brom oder auch direkt aus Phenanthren durch Erhitzen mit der berechneten Brommenge auf 130—140°. Sehr feine, weisse, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 126°.

Tetrabromphenanthren (34), $C_{14}H_6Br_4$, entsteht, wenn Phenanthren 12 Stunden mit der berechneten Brommenge auf 200—210° erhitzt wird. Das Reactionsprodukt wird mit Natronlauge ausgekocht, dann in Benzol gelöst und mit überschüssigem Alkohol gefällt, wobei das Tetrabromphenanthren in lichtgelben Flocken ausfällt. Kleine, körnige, wenig deutliche Krystalle (aus Eisessig), Schmp. 183—185°. Sublimirt in schwach gelblich gefärbten, federartig aneinander gereihten Nadeln. Beinahe unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol und Toluol.

Hexabromphenanthren, $C_{14}H_4Br_6$ (34), bildet sich durch Erhitzen von Phenanthren mit der berechneten Brommenge unter Zugabe von 1 Mol. Jod auf 280°. Durch Sublimation gereinigt, bildet es schöne, schneeweisse Nadeln, die sich zu Drüsen oder federbartartig vereinigt ansetzen; aus Lösungsmitteln nur kleine, undeutliche Krystalle. Schmp. 205°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether; löslich (besonders in der Wärme) in Eisessig, Benzol und Toluol.

Heptabromphenanthren, $C_{14}H_3Br_7$ (34), entsteht durch 50—60stündiges Erhitzen von Phenanthren oder bromirtem Phenanthren mit überschüssigem und stark jodhaltigem Brom auf 360°. Wird aus dem Reactionsprodukt durch sehr oft wiederholtes, partielles Ausfällen einer benzolischen Lösung mit Alkohol rein erhalten.

Sublimirt in kleinen, vereinzelt angesetzten, gelblichen Nadeln. Aus Lösungen wenig deutliche, körnig krystallinische Aggregate von bedeutender Härte. Schmilzt über 270°. Bleibt beim Erhitzen mit Brom (20 Mol.) auf über 400° völlig intakt.

Sulfonsäuren.

α-Phenanthrensulfosäure, $C_{14}H_9SO_3H$ (6, 9, 23). Zur Darstellung wird Phenanthren längere Zeit mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 100° erhitzt; dann wird mit Wasser verdünnt und die Säure durch das Blei-, Baryum- oder Kalksalz gereinigt. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser; bei Gegenwart anderer Säuren weniger löslich. Mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Phenanthrol (42); durch Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Phtalsäure (13). Durch Destillation des Kaliumsalzes mit Blutlaugensalz entsteht das Nitril der α-Phenantrencarbonsäure.

Calciumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ca + 4H_2O$, farblose kleine Tafeln; sehr leicht löslich in heissem Wasser, etwas weniger in kaltem, leicht löslich in Alkohol. Bariumsalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, undeutliche, kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. Bleisalz, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle. In Wasser und Alkohol löslich.

β-Phenanthrensulfosäure, $\begin{matrix} C_6H_4 - C - SO_3H \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{matrix}$ (23, 49). Das Natriumsalz wurde aus der Mutterlauge des α-phenanthrensulfosauren Calciums durch Natriumcarbonat erhalten und giebt mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht gelben Blutlaugensalzes destillirt das Nitril der β-Phenanthrencarbonsäure.

Eine dritte (?) Phenanthrensulfosäure (44, 45) entsteht durch dreistündiges Erhitzen von Phenanthren mit Schwefelsäure auf 150—170°. Feine, weisse, fettig anzufühlende Nadeln; die in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht hygroskopisch sind.

Mit Kali geschmolzen, bildet sie ein Phenanthrol, dem die Entdecker, wie auch der Sulfosäure, die Bezeichnung β geben.

Die Salze sind weniger löslich als die der α-Säure. Sie werden durch die Metallchloride sofort aus einer wässrigen Lösung der Säure gefällt.

Blei- und Bariumsalz krystallisiren mit je 3 Mol. Wasser.

Phenanthrendisulfosäure, $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ (46, 47). Zur Darstellung trägt man Phenanthren in 4 Thle. käufliche Pyroschwefelsäure unter kräftigem Schütteln nach und nach ein und erwärmt schliesslich die Lösung $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Zur weiteren Reinigung dient das Bleisalz. Die freie Säure besteht aus einem braungelben, sehr sauer und bitter schmeckenden Syrup. Weder das Verschmelzen der Säure mit Alkali, noch die Destillation des Kalisalzes mit Blutlaugensalz oder ameisensaurem Kalium lieferten bestimmte Resultate. Die Salze sind meist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether aber nicht löslich.

Kaliumsalz, $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + 3H_2O$, wird bei 150° wasserfrei. Auch mit Alkohol gefällt, erhält man es wasserfrei. Bariumsalz. Weisses Pulver. Silbersalz, lichtbeständiges, hellgelbes Pulver.

Bromphenanthrensulfonsäure, $C_{14}H_8BrSO_3H$ (6), entsteht neben wenigstens noch einer isomeren Säure durch 3stündiges Erwärmen gleicher Gewichtsmengen von Bromphenanthren und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Durch Eingiessen des Rohproduktes in Wasser und Zusatz von Kalilauge scheidet sich das Kaliumsalz, $C_{14}H_8BrSO_3K$, als weisser Niederschlag ab. Krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Silbersalz, $C_{14}H_8BrSO_3Ag$. Aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit

Silbernitrat. Grauweisse, glänzende, luftbeständige Nädelchen. Bariumsalz, $(C_{14}H_8BrSO_3)_2Ba$ weisser, amorpher Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Phenanthrensulfeïnresorcin (50, 51), $C_{26}H_{16}O_7S_2 = C_{14}H_8[SO_2C_6H_3(OH)]_2O$, entsteht, wenn man 1 Mol. Phenanthrendisulfosäure mit 2 Mol. Resorcin, zunächst auf dem Wasserbade, dann allmählich höher, schliesslich bei 195—200° erhitzt. Es ist dem Fluoresceïn sehr ähnlich. Zur Reindarstellung wird die Rohschmelze zunächst mit Wasser ausgekocht, hierauf in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf der Körper in gelben Flocken ausfällt. Lockeres, rothbraunes Pulver. Schwer löslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben Seide gelb. Die alkalischen Lösungen zeigen im durchfallenden Licht eine blutrothe, im reflektirten Licht eine sattgrüne Färbung und färben Seide roth. Das Sulfeïn löst sich in concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. — Mit Brom in alkoholischer Lösung entsteht ein bromhaltiges Sulfeïn, das in Wasser schwerer löslich ist als das bromfreie. Das bromhaltige Sulfeïn ist aber leicht löslich in Alkohol und bildet ein violettrothes Pulver. Seine alkalischen Lösungen sind bläulichroth und färben Seide ebenso. Das Rosanilinsalz des Sulfeïns färbt Seide schön roth; es ist in Wasser ziemlich löslich. Das Rosanilinsalz des bromirten Sulfeïns ist bläulicher.

Mit Pyrogallol liefert Phenanthrendisulfosäure ein Produkt, das sich nach dem Waschen in Alkalien mit braunrother Farbe löst.

Nitroderivate.

Von Mononitrophenanthrenen, $C_{14}H_9NO_2$ (28, 6), sind 3 Isomere bekannt. Dieselben werden dargestellt, indem man 1 Thl. Phenanthren mit $3\frac{1}{2}$ Thln. groben Sandes mischt, darauf mit 8 Thln. Salpetersäure von 1·35 spec. Gew. übergiesst und gut verreibt. Man überlässt die Mischung bei einer Temperatur von 10° unter öfterem Durchkneten in einer Porzellanschale 2—4 Tage sich selbst, wobei die teigartige in eine krümelige Masse übergeht. Die Masse wird wiederholt mit Wasser, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat gewaschen und dabei der Sand zum grössten Theil abgeschlämmt. Nach 3—4 maligem Ausziehen mit Alkohol löst sich ein Theil des Rohproduktes in Alkohol, ein anderer bleibt ungelöst. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten zuerst ein Oel, das nach längerer Zeit fest wird, und dann bei weiterem Erkalten krystallinische Flocken aus. Das Oel sowohl wie die Flocken enthalten 3 isomere Nitrophenanthrene, welche durch oftmalige, abwechselnde fractionnirte Krystallisation aus Alkohol, Aether, Toluol und Eisessig getrennt werden. Der Hauptbestandtheil ist:

α-Mononitrophenanthren. Strohgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmp. 73—75° (28), 70—80° (6). Es scheidet sich aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung beim Erkalten immer erst ölig ab und wird nur, wenn es ganz rein ist, vollständig krystallinisch. Leicht reducirbar. Durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht ein Nitrophenanthrenchinon.

β-Mononitrophenanthren. Im Ansehen und in der Löslichkeit der β-Verbindung ähnlich; nur weniger löslich in Aether. Schmp. 126—127°. Schwerer reducirbar und oxydirbar als die α-Verbindung. Bei lange fortgesetztem Sieden mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entstehen flache, glänzende Nadeln, die bei 260—266° schmelzen.

γ-Mononitrophenanthren. In Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als die α- und β-Verbindung. Kleine, glänzende Blättchen. Schmp. 170—171°. Sehr leicht reducirbar und oxydirbar. Chromsäure bildet damit orangegelb gefärbte, lange, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 263°.

Dinitrophenanthren, $C_{14}H_8(NO_2)_2$ (6), wird durch längere Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Phenanthren bei 100° erhalten. Aus Eisessig gelbe Krystalle. Schmp. 150—160°.

Monobromnitrophenanthren (40), $C_{14}H_8BrNO_2$, entsteht neben einem andern Nitrokörper beim Nitriren von in Eisessig gelöstem Monobromphenanthren mit Salpetersäure. Wird nach dem Fällen mit Wasser durch Lösen in Schwefelkohlenstoff von dem andern Nitrokörper getrennt. Bei raschem Krystallisiren feine, durchsichtige Prismen, bei langsamem Krystallisiren wohlausgebildete, compakte Krystalle, die beim Zerreiben ein stark elektrisches Pulver bilden. Sublimirt in langen Spiessen. Schmp. 195—196°.

Amidophenanthrene, $C_{14}H_9NH_2$ (28, 6).

α-Amidophenanthren. Durch Reduction des α-Nitrophenanthrens mit Zinn und Salzsäure oder besser mit alkoholischem Schwefelammonium. Aus verdünntem Alkohol kleine, gelblich gefärbte, schwach glänzende Blättchen.

Das Chlorhydrat fällt auf Zusatz von Salzsäure zur Base als weisser, körniger, undeutlich krystallinischer Niederschlag. In Wasser schwer löslich. Bräunt sich an der Luft unter Salzsäureverlust.

Das Sulfat $[C_{14}H_9(NH_2)]_2H_2SO_4$, ist ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches, weisses Pulver und ist weit beständiger als das Chlorhydrat.

β-Amidophenanthren. Durch Reduktion des β-Nitrophenanthrens mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol kleine, glänzende Blättchen.

Das Chlorat bildet eine in Wasser schwer lösliche, ziemlich beständige, körnig krystallinische Masse.

γ-Amidophenanthren. Durch Reduktion des γ-Nitrophenanthrens mit alkoholischem Schwefelammonium leicht zu erhalten. Der α-und β-Verbindung ähnlich.

Chlorat aus Alkohol gelblich gefärbte, glänzende Krystallschüppchen. Es ist das beständigste der drei salzsauren Amidophenanthrene.

Homologe des Phenanthrens.

Benzylphenanthren, $C_{14}H_9—CH_2·C_6H_5$. Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenanthren und Benzylchlorid mit Zinkstaub. Das Rohprodukt wird destillirt, dann das Destillat abgepresst, mit Alkohol ausgezogen und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Glänzende Nadeln. Schmp. 155--156°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt liefert es Phenanthrenchinon und Benzoësäure.

Phenole des Phenanthrens, Phenanthrole.

α-Phenanthrol. Oxyphenanthren, $C_{14}H_9(OH)$ (6, 42). Zur Darstellung schmilzt man das Ammoniumsalz der α-Phenanthrensulfosäure mit einem Ueberschuss von Kali zusammen, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und scheidet dann durch verdünnte Schwefelsäure das Phenanthrol als Oelfröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Gereinigt durch öfteres Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther, bildet es schöne, blau fluorescirende Blättchen. Schmp. 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, schwer in Petroleumäther und etwas in Wasser.

An der Luft wird es röthlich bis braun. Alkalien lösen es unter Bildung krystallisirter, in Wasser löslicher Verbindungen.

Acetyläther wird durch Erhitzen von Phenanthrol mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140—150° dargestellt. Sehr schöne, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 118°.

Auch der Benzoylester ist krystallisirt.

Der Methyl- und Aethyläther wurden durch Erhitzen der berechneten Mengen Kali und Jodmethyl resp. Jodäthyl im Rohr auf 140—150° als ölige Produkte erhalten.

Aus den Mutterlaugen des Phenanthrols scheiden sich beim Stehen feine, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Nadeln aus vom Schmp. 123—124°. Nach der Analyse ist der Körper wahrscheinlich ein Dioxyphenanthren.

Ein anderes Phenanthrol, $C_{14}H_9(OH)$, vom Entdecker β-Phenanthrol genannt, wird beim Schmelzen der in diesem Handwörterbuch zuletzt beschriebenen Phenanthrenmonosulfonsäure mit Kali erhalten (44, 45). Es liefert mit den Diazoderivaten der Sulfosäuren Farbstoffe, die in der Schattirung von den analogen Derivaten des α-Phenanthrols sehr differiren (54).

Durch fünfstündiges Erhitzen mit der doppelten Menge Schwefelsäure auf 100° bildet das letztere Phenanthrol eine

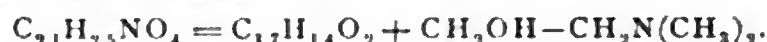
Phenanthrolmonosulfosäure (55). Schwarze, zähe, nicht entfärbbare Masse.

Bariumsalz ist amorph und in Wasser und Säuren löslich. Bleisalz in heissem Wasser löslich.

Phenanthrolchinone siehe bei den Chinonen.

Acetylmethyldioxyphenanthren, $C_{17}H_{14}O_3$ (112, 113).

Zur Darstellung wird Methylmorphimethin, $C_{17}H_{12}O(OH)_2N(CH_3)_2$, mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid 4 Tage lang auf 160—190° erhitzt. Dabei wird zunächst Acetylmethylmorphimethin gebildet, das sich aber glatt in Acetylmethyldioxyphenanthren und Oxyäthyldimethylamin spaltet nach der Gleichung:



$$C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{14}O_3 + CH_2OH-CH_2N(CH_3)_2.$$

Aus der Reactionsmasse destillirt man das Essigsäureanhydrid (bis 150°) ab, fügt nochmals Essigsäureanhydrid hinzu und destillirt abermals bis 150° ab. Dabei geht das Oxyäthyldimethylamin fast vollständig in Form des Acetylderivates mit dem Essigsäureanhydrid über. Den Rückstand giesst man in verdünnte Salzsäure, schüttelt kräftig und zieht das Acetylmethyldioxyphenanthren mit Aether aus. Lange Nadeln (aus Alkohol).

Schmp. 131°. Löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien, auch nur sehr wenig in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in grün mit blauer Fluorescenz übergeht. Es liefert beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak ein Phenol, welches in schönen weissen Nadeln krystallisirt.

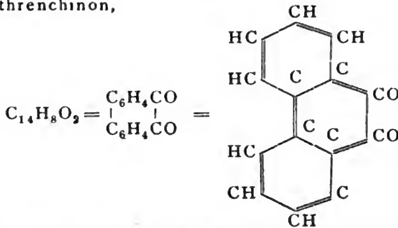
Nitrile der Phenanthrencarbonsäuren.

α-Phenanthrencyanür, $C_{14}H_9CN = \begin{array}{l} C_6H_3CN - CH \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ C_6H_4 \text{———} CH \end{array}$ (9), erhält man bei der Destillation des α-phenanthrensulfonsauren Calciums mit gelbem Blutlaugensalz als ein gelblich gefärbtes, theilweise erstarrendes Nitril.

β-Phenanthrencyanür, $C_{14}H_9CN = \begin{array}{l} C_6H_4 - CCN \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4 - CH \end{array}$ (23). Durch Destillation des β-phenanthrensulfonsauren Natriums mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht gelben Blutlaugensalzes. Gelbes, durchsichtiges, zähes Oel.

Phenanthrendicyanür, $C_{14}H_8(CN)_2$ (47), entsteht durch Destillation des phenanthrendisulfonsauren Kaliums mit Cyankalium oder besser mit 2 Thln. entwässerten Blutlaugensalzes. Das Produkt wird mit heissem Alkohol ausgezogen, wobei ein stickstofffreier, in weissen Nadeln krystallisirender Körper zurückbleibt, während das Nitril in Lösung geht. Hellgelbe Blättchen.

Phenanthrenchinon,



Bildung. Durch Oxydation von Phenanthren (1, 6), Bromphenanthren (40), Benzylphenanthren (52, 53) und β-Phenanthrencarbonsäure (23) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Darstellung. Zur Darstellung kleiner Mengen von Phenanthrenchinon wird Phenanthren durch Erwärmen in 4—5 Thln. Eisessig gelöst und zu der Lösung 2·2 Thl. Chromsäure in 5—6 Thln. Eisessig langsam hinzugefügt. Zur Beendigung der Reaction wird dann noch kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Eisessigs wird mit Wasser versetzt, wobei sich eine röthlich gelbe Krystallmasse abscheidet, welche überwiegend aus Chinon neben etwas unverändertem Kohlenwasserstoff besteht. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird das Chinon durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt oder bequemer mit Hilfe saurer schwefligsaurer Alkalien ausgezogen und aus dem Filtrat mit Oxydationsmitteln wie Salzsäure und Eisenchlorid, Schwefelsäure und Kaliumdichromat (6) oder Sodalösuug (56) ausgefällt. Im letzteren Falle wird das Phenanthrenchinon gleichzeitig vom etwa entstandenen Anthrachinon befreit, so dass man auch anthracenhaltiges Phenanthren zur Oxydation benutzen kann. — Ausser dem festen Chinon tritt bei der Oxydation ein anderer ölartiger Körper, $C_{14}H_{10}O_2$, auf, der sich in der alkoholischen Mutterlauge befindet und vom anhaftenden Chinon durch Lösen in kaltem Aether getrennt wird. Dieses Oel liefert mit Zinkstaub erhitzt unter Verkohlung etwas Phenanthren, mit Brom Bromwasserstoff, durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lässt sich ein krystallinischer Körper vom Schmp. 156° gewinnen, der ein Isomeres des Phenanthrenchinons ist.

Zur Gewinnung grösserer Mengen von Phenanthrenchinon ist des Preises wegen das von Anschütz und Schultz verbesserte Oxydationsverfahren von Ostermayer und Fittig mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorzuziehen (1, 29). In grossen Porzellanschalen werden 900 Grm. concentrirte Schwefelsäure mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 300 Grm. Kaliumdichromat erwärmt. Dann setzt man 100 Grm. Phenanthren hinzu. Es entsteht dann eine anfangs sehr stürmische Reaction. Sobald die Einwirkung ruhiger wird, unterstützt man sie durch gelindes Erwärmen, trägt allmählich unter Umrühren noch 300 Grm. Kaliumdichromat ein und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten fällt man durch Wasser, filtrirt durch Leinwand und wäscht aus. Das Rohprodukt, welches wesentlich aus Phenanthrenchinon neben Anthrachinon, Phenanthren, Diphensäure, Carbazol, Diphenylenketon etc. besteht, wird getrocknet, fein gerieben, und mit concentrirter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach 24 stündigem Stehenlassen versetzt man mit Wasser und filtrirt warm, wäscht mit Wasser, dann mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, nochmal mit Wasser, trocknet und zieht mit Aether aus. Es bleibt Phenanthrenchinon und Anthrachinon zurück, die man wieder durch saures, schwefligsaures Natron trennt.

Eigenschaften. Orangefarbene, zolllange, büschelförmig vereinigte Nadeln oder Säulen. Schmp. 198° (1), 205° (6), 292° (25), 200° (57). Spec. Gew. 1·404 bis 1·405. Destillirt über 360° unzersetzt. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in glänzenden, durchsichtigen, orangerothen Tafeln. Fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol Eisessig. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Veränderung mi dunkelgrüner Farbe.

Reactionen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nur beim Erwärmen unter Zersetzung ein; concentrirte Salpetersäure nitrirt, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure. Durch Oxydation mit Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht glatt Diphensäure, $C_{14}H_{10}O_4$ (1); alkalische Kaliumpermanganatlösung bildet Diphenylenglycolsäure und dann Diphenylenketon (13), doch bildet auch Natronlauge allein diese Produkte und beschleunigt der Zusatz von Kaliumpermanganat nur die Bildung von Diphenylenketon. Mit einer Kalilösung von 1·3 spec. Gew. erwärmt, verändert sich das Phenanthrenchinon rasch unter Bildung von Phenanthrenhydrochinon, das sich bei Zusatz von Wasser als Phenanthrenchinhydron abscheidet, bei stärkerem Erhitzen entsteht auch Diphenyl (6). Bei mehrtägigem Kochen mit Aetzkali oder Barytlösung entsteht auser Diphenylenglycolsäure und Diphenylenketon noch Fluorenalkohol (29). Eine alkalische Lösung von Phenanthrenchinon wird an der Luft dunkel, hellt sich aber wieder durch Schütteln auf und phosphorescirt dann im Dunkeln, indem der atmosphärische Sauerstoff das Chinon zu Diphensäure oxydirt (6). Durch achttägiges Kochen mit alkoholischem Natron, sowie beim Behandeln einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Diphensäure.

Mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk stark geglüht, entsteht glatt Diphenyl; durch Glühen mit gebranntem Kalk dagegen entsteht Diphenylenketon und Diphenyl (29). Erhitztes Bleioxyd liefert ziemlich glatt Diphenylenketon (65).

Mit Zinkstaub geglüht bildet sich Phenanthron zurück. Eine wässrige Lösung von schwefliger Säure wirkt sehr langsam schon in der Kälte, leicht im Rohr bei 100° ein unter Bildung von Hydrochinon. Von Schwefelammonium und Schwefelkalium wird Phenanthrenchinon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aufgelöst und es entsteht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit. Mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge reducirt bildet Phenanthren in der Kälte zuerst einen grünen, festen Körper, der sich bei weiterer Einwirkung mit schmutzig rother Farbe löst und wahrscheinlich das Natriumsalz des Phenanthrenchinhydrons ist (6). Durch Einwirkung von Zinkäthyl, Zersetzen des Produktes mit Wasser und Umkrystallisiren entsteht Phenanthrenäthylhydrochinon (62, 63). Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Phenanthron; beim Kochen mit Essigsäure, Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht Monacetylphenanthrenchinol (120).

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erhitzen unter Bromirung ein. Phosphorpentachlorid bildet Phenanthrendichlorketon (61, 9). Antimonpentachlorid bildet bei anhaltendem Erhitzen Perchlordiphenyl und etwas Perchlorbenzol (64). Blausäure verbindet sich mit Phenanthrenchinon zu Phenanthrenchinonhydrocyanid. Die Einwirkungen von Ammoniak, Aminen, Ketonen, Ketonsäuren etc. sind ausführlich weiter unten beschrieben.

Eine sehr empfindliche Reaction auf Phenanthrenchinon ist von LAUBENHEIMER aufgefunden worden. Versetzt man 5 Cbcm. einer Lösung von 0·5 Grm. Phenanthrenchinon in 100 Cbcm. Eisessig mit etwa 1 Cbcm. Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Umschütteln 4 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten etwas davon in Wasser und schüttelt die blauviolette Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser intensiv rothviolett. Diese Reaction tritt mit ½ Milligrm. Phenanthrenchinon noch deutlich ein. VICTOR MEYER wies später nach (69, 67), dass diese Reaction dem im Toluol des Theers enthaltenen Thiotolen eigen ist. Der die Färbung bewirkende Farbstoff bildet sich durch Zuzammentritt je eines Moleküls Phenanthrenchinon und Thiotolens unter Austritt von einem Molekül Wasser und hat die Formel $C_{19}H_{12}OS$. Aehnliche Farbenreactionen erhält man auch mit Xylol und thiophenhaltigem Benzol.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Natrium, $C_{14}H_8O_2 \cdot NaHSO_3 + 2H_2O$ (29), erhält man durch Erwärmen von Phenanthrenchinon mit einer Lösung von Natriumbisulfit. Farblose Blättchen, die sich schwer in reinem Zustande isoliren lassen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Viel Wasser bewirkt Zersetzung in die Bestandtheile. Säuren und Alkalien bilden ebenfalls Phenanthrenchinon zurück.

Phenanthrenchinon-schwefligsaures Kalium (52), farblose Blättchen, verhält sich ähnlich wie das Natriumsalz.

Dibromphenanthrenchinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$ (25). Durch 6 stündiges Erhitzen der berechneten Mengen Brom und Chinon mit wenig Wasser im Rohr auf 180°. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es gelbe, warzenförmige Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leichter in Xylol. Schmelzpunkt 230°, 233° (27). Bei der Darstellung erhält man stets geringe Mengen einer Tribromverbindung, welche von der Bibromverbindung durch Umkrystallisiren aus Chloroform getrennt wird.

Phenanthrendichlorketon siehe beim Phenanthron.

Phenanthrenchinondisulfonsäure, $C_{14}H_6(SO_3H)_2O_2$ (6). Durch Erwärmen des Chinons mit Schwefelsäurehydrid bei 100°. Mit Kali geschmolzen tritt keine Farbenreaction anf.

p-Nitrophenanthrenchinon (70, 71),

$$\begin{array}{l} C_6H_4(1) - (2)\,CO \\ \mid \qquad\qquad\quad \mid \\ C_6H_3(1) - (2)\,CO \\ \quad\diagdown (4)\,NO_2 \end{array}$$

. Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. dargestellt. Wird gereinigt durch Ausfällen und Auskochen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig. Gelbrothe, goldglänzende Blättchen. Schmp. 257°. In Eisessig schwer, in Alkohol beinahe unlöslich. Mit Natronkalk liefert es eine nicht näher untersuchte Base. Die p-Stellung der Nitrogruppe wurde nachgewiesen durch weiteres Nitriren zu Dinitrophenanthrenchinon und Ueberführung des letzteren in α-Dinitrodiphensäure, für das die p-Stellung bewiesen ist (9).

α-Nitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_7O_2(NO_2)$ (28), aus α-Nitrophenanthren durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (28). Glänzende, orangegelbe Blättchen. Schmp. 215—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leicht in Eisessig. Verpufft beim Erhitzen.

β-Nitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_7O_2(NO_2)$, Darstellung analog aus β-Nitrophenanthren. Orangegelbe, flache, glänzende Nadeln. Schmp. 260—266°. Verpufft beim Erhitzen ziemlich lebhaft.

γ-Nitrophenanthrenchinon analog aus γ-Nitrophenanthren. Hochorangegelb gefärbte lange, stark glänzende Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 263°. Aeusserst schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Eisessig.

Ein anderes Nitrophenanthrenchinon entsteht beim Erwärmen von Chlorphenanthron mit Salpetersäure. Krystallisirt aus Salpetersäure in orangegelben Blättchen. Schmp. 281—282°. Schwer löslich in Eisessig (98).

pp-Dinitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$ (α-Verbindung). Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (6, 10). Bei gewisser Concentration scheidet sich schon beim Nitriren ein Theil des Dinitrokörpers ab. Man lässt erkalten, fällt mit Wasser und krystallisirt die ausfallende α-Verbindung aus Eisessig um. Gelbe, seideglänzende Blättchen. In Alkohol und Benzol sehr wenig, reichlicher in Eisessig löslich; noch leichter

löst es sich in schmelzendem Naphtalin (72). Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schmp. 290° (10), 294° (71). Durch Oxydation geht es in α-Dinitrodiphensäure über, woraus sich die pp-Stellung der Nitrogruppen ergiebt (9). Es ist leicht reducirbar. So entsteht durch Schwefelnatrium wahrscheinlich Diamidodioxyphenanthren (6). Mit Schwefelammonium entsteht ein Produkt, das mit Natronkalk in Diamidofluoren verwandelt wird und wahrscheinlich Diamidophenanthrenhydrochinon ist (10). Eine Lösung von Natriumsulfit löst das Dinitrophenanthrenchinon mit rothgelber Farbe, doch entsteht bei Zusatz von Salzsäure oder Soda kein Niederschlag. Von Zinnchlorür wird es in einen scharlachrothen Körper übergeführt; bei Gegenwart von Alkohol entsteht eine prachtvoll violette Lösung. Durch Zinnchlorür und starke Salzsäure (74), sowie durch Kochen mit Zinn und Salzsäure (75) entsteht Diamidophenanthrenhydrochinon, indem erst die Nitro-, dann die Chinongruppe reducirt wird (73).

β-Dinitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$, entsteht neben der pp-Verbindung beim Nitriren des Phenanthrenchinons (10). Es unterscheidet sich von der α-Verbindung durch eine grössere Löslichkeit und geht bei der Oxydation fast vollständig in die β-Dinitrodiphensäure über.

p-Amidophenanthrenchinon, $C_{14}H_7(NH_2)O_2$ (73), aus dem Nitrophenanthrenchinon durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Schwarzviolette Nadeln, schwer löslich in heissem Wasser mit rothvioletter Farbe, leichter löslich in Alkohol. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Chlorhydrat federförmig gruppirte, gelbrothe Nädelchen.

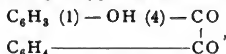
pp-Diamidophenanthrenchinon, $C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. Aus dem salzsauren α-Diamidophenanthrenhydrochinon durch Oxydation an der Luft, rascher beim Durchleiten von Luft oder bei Zugabe von Eisenchlorid oder Kaliumbichromatlösung (74) oder auch aus dem Dinitrophenanthrenchinon durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (73). Schwarzviolette Nädelchen. Schmp. über 310°.

Chlorhydrat, gelbe Krystallblättchen.

Phenanthrenchinoncarbonsäuren siehe unter den Carbonsäuren.

Phenanthrolchinon, $\begin{matrix} C_6H_3(OH) - CO \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_4 \text{———} CO \end{matrix}$ (48), entsteht durch Oxydation des Acetylphenantrols von Rehs (42). Intensiv rothgelber Körper. Löslich in einer warmen Lösung von Natriumbisulfit, scheidet sich beim Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid wieder als rothes amorphes Pulver ab. In Alkalien leicht löslich. Zersetzt sich über 200°. Vorsichtig sublimirt bildet es rothe Nadeln.

p-Phenanthrolchinon, p-Oxyphenanthrenchinon,



$$\begin{matrix} C_6H_3\ (1) - OH\ (4) - CO \\ | \\ C_6H_4 \text{—————————} CO \end{matrix},$$

wird aus der Amidoverbindung über die Diazoverbindung dargestellt (73). Feine, braunrothe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Löst sich in Natronlauge mit gelbgrüner Farbe und fällt auf Zusatz von Säuren wieder aus.

p-Acetoxyphenanthrenchinon, $C_{14}H_7O_2 - OC_2H_3O$ (73). Rothgelbe Nädelchen aus Alkohol oder Eisessig. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—210°.

p-p-Dioxyphenanthrenchinon, $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ (73). Aus der Amidoverbindung über die Diazoverbindung. Mikroskopische, durchsichtige, schwarzbraune Nädelchen.

Acetylverbindung, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in prächtigen, gelbrothen Nädelchen.

Phenanthrenhydrochinon; Hydrophenanthrenchinon, Dioxyphenanthren, $C_{14}H_{10}O_2$ (76, 117).

Zur Darstellung erwärmt man Phenanthrenchinon mit Alkohol oder Eisessig und leitet gleichzeitig schweflige Säure ein, bis sich alles gelöst hat. Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man, fällt das Phenanthrenhydrochinon mit Wasser aus und wäscht zur Vermeidung der Oxydation mit kohlensäurehaltigem Wasser.

Ferner bildet sich das Phenanthrenhydrochinon durch Reduktion des Diphensäurechlorids in ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure (119), und wenn man eine ätherische Lösung des Phenanthrenchinons dem Sonnenlichte aussetzt (117). Die Veränderung geht überraschend schnell vor sich; so setzen sich 2 Grm. Substanz in 100 Cbcm. Aether schon in wenigen Stunden vollständig um. Da sich gleichzeitig Acetaldehyd bildet, so geht die Einwirkung wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich: $2C_{14}H_8O_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_{14}H_8(OH)_2 + 2CH_3COH$. Fast farblose, glänzende Nadeln, die sich an der Luft erst röthlich, dann braun färben.

Acetylphenanthrenchinol, $C_{14}H_8(OH)OC_2H_3O$, entsteht durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Essigsäure, zu der etwas starke Jodwasserstoffsäure und amorpher Phosphor gegeben ist. Durch Destillation des Acetylphenanthrenchinols unter vermindertem Druck entstehen zwei Körper: eine Substanz, welche überdestillirt und aus Benzol in rothen, bei 155° schmelzenden Blättern krystallisirt und eine zweite Substanz, welche in den Hals der Flasche sublimirt und bei 295—297° schmilzt. Die Analyse der letzteren Verbindung stimmt auf $C_{28}H_{16}O$ [Tetraphenylenfurfuran, $C_{14}H_8{-}C_{14}H_8$ (mit O-Brücke) (?)].

Ziemlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Lässt man die Lösungen an der Luft verdunsten, so scheiden sich neben den Krystallen des Phenanthrenhydrochinons braunschwarze von Phenanthrenchinhydron ab. Zersetzt sich beim Erhitzen. Kochendes Wasser oxydirt es bei Luftzutritt zuerst zu dem braunschwarzen Chinhydron, dann zu Phenanthrenchinon. Aehnlich wirken Oxydationsmittel. In Alkalien bei vollkommener Abwesenheit von Luft unverändert löslich, bei Gegenwart der letzteren bildet sich ein grüner Niederschlag, der wohl das Alkalisalz des Chinhydrons ist, da durch Säuren das letztere abgeschieden wird.

Phenanthrenchinhydron (6), $C_{28}H_{18}O_4 = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_8O_2$, entsteht beim kurzen Kochen der schwefligsauren Lösung des Phenanthrenchinons mit Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten ab (75). Prachtvoll glänzende, lange, schwarze Nadeln. Schmp. 167 bis 169° (76). Mit Alkohol übergossen geht es in das Chinon über.

Acetyläther des Phenanthrenhydrochinons (6), $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Durch Erhitzen des Hydrochinons mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140—150°. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser versetzt, die feste Masse abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt. Farblose Tafeln. Nicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Benzol. Schwer sublimirbar. Schmp. 202°. Sehr beständig. Durch Kochen einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird er nicht verändert. Dagegen werden die Acetylgruppen abgespalten durch Eindampfen mit einer concentrirten Kalilösung oder durch Oxydation der esssigsauren Lösung mit freier Chromsäure.

Phenthrenäthylhydrochinon, $\begin{array}{l} C_6H_4 - C(OH) \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - C(OC_2H_5) \end{array}$ (62, 63), entsteht in einer Doppelverbindung mit 1 Mol. Alkohol durch Einwirkung von mit Aether verdünntem Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon, Zersetzen des Produktes durch Wasser oder besser durch Kochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol. Durchsichtige, fast farblose, oft zolllange, rechtwinklige Tafeln, Schmp. 73—77°. Fast unlöslich in Wasser, sonst in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In fein gepulvertem Zustande verwandelt sich die Verbindung an der Luft in eine orangegelbe, gummiartige Masse.

Alkoholfrei kann das Aethylhydrochinon erhalten werden durch längeres Stehenlassen der pulverisirten, alkoholhaltigen Substanz im Vacuum über Schwefelsäure und bildet dann ein weisses, bei 80° schmelzendes Pulver, welches an der Luft in eine bräunlichrothe, klebrige Masse übergeht. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht glatt das Phenanthrenchinon, bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich Phenanthren. Es ergiebt sich daraus die Constitution.

Acetylverbindung, $C_{16}H_{13}O_2 \cdot C_2H_3O$. Durch mehrstündiges Kochen des alkoholhaltigen Aethylhydrochinons mit Essigsäureanhydrid. Grosse, gut ausgebildete, farblose Prismen. Schmp. 103°. In Alkohol, Petroleumäther etc. löslich.

p-Amidohydrophenanthrenchinon(73). Aus dem p-p-Dinitrophenanthrenchinon durch Ueberführung in die Amidoverbindung und theilweises Diazotiren.

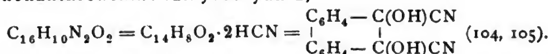
Chlorhydrat. Weisse Nadeln.

p-p-Diamidophenanthrenhydrochinon (73, 74), $C_{14}H_6(NH_2)_2(OH)_2$. Durch Reduction des α- (p-p) Dinitrophenanthrenchinons mit Zinn- und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure.

Das Chlorhydrat krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und bildet glänzende, lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser beim Trocknen auf 200° oder bei längerem Liegen über Schwefelsäure. Mit Kalilauge übergossen wird es erst grün, dann blau-violett, endlich schwarz. Mit Aether und etwas Ammoniak geschüttelt giebt die verdünnte, alkoholische Lösung eine prächtig blaue, beständige Färbung. Durch Oxydation der Lösung beim Durchleiten von Luft bildet sich α-Diamidophenanthrenchinon.

Tetracetylverbindung, $C_{14}H_6(NHC_2H_3O)_2(OC_2H_3O)_2$. Durch Erwärmen des salzsauren Diamidophenanthrenhydrochinons mit derselben Menge Natriumacetat und der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid. Farblose, feine Nadeln. Schmp. über 300°. Schwer löslich in Alkohol nnd Eisessig.

Phenanthrenchinondihydrocyanid,

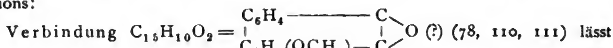


$$C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8O_2 \cdot 2HCN = \begin{matrix} C_6H_4 - C(OH)CN \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C(OH)CN \end{matrix} \quad (104, 105).$$

Zur Darstellung wird fein gepulvertes Phenanthrenchinon mit einem grossen Ueberschuss von 30% wässriger Blausäure übergossen und das Gemisch geschüttelt. Sobald sich feine Nadeln abzuscheiden beginnen, wird schnell filtrirt. Haarfeine weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln. Beim Erhitzen entweicht Blausäure und es bleibt das Chinon zurück. Färbt sich an feuchter Luft bald röthlichbraun. Wird zersetzt durch Kochen mit Wasser, lässt sich aber aus heisser Salzsäure umkrystallisiren.

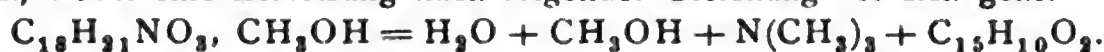
Sättigt man die wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure, lässt einige Tage stehen und fällt darauf mit Wasser, so erhält man zwei verschiedene Körper. Durch häufiges Umkrystallisiren des Rohproduktes aus heissem Benzol lässt sich der eine, eine bei 183° schmelzende Säure von der Formel $C_{15}H_{11}NO_3$ isoliren, während in den Mutterlaugen der andere Körper von der Formel $C_{15}H_9NO$ bleibt. Letzterer wird dadurch rein erhalten, dass man das Rohprodukt mehrere Tage mit Natriumcarbonat erwärmt, wobei die Säure verharzt, während das Anhydrid $C_{15}H_9NO$ aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 241°. Es lässt sich weder die Säure in das Anhydrid, noch das Anhydrid in die Säure umwandeln. Beim Lösen des Anhydrids in Alkalien entsteht eine nur isomere, nicht beständige Säure.

Wahrscheinlich sind auch die folgenden Körper Derivate des Phenanthrenchinons:



Verbindung $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 - \!-\!-\!-\!-\!- C \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_3(OCH_3) - C \end{matrix} \!\!>\! O$ (?) (78, 110, 111) lässt sich aus dem Codeïn, $C_{17}H_{17}O(OH)(OCH_3)N$ (111), darstellen. Dasselbe wird durch erschöpfende Methylirung mittels Erhitzen von Jodalkyl im Rohr und

nachherige Behandlung mit Natron in Methylmorphiäthinmethylhydroxyd (78) oder Methylmorphimethinmethylhydroxyd (110), $C_{17}H_{17}O(OH)(OCH_3)N, CH_3OH$, übergeführt. Diese Verbindung wird eingedampft, dann weiter im Oelbad auf 160° erhitzt, wobei eine Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich geht:



$$C_{18}H_{21}NO_3,\ CH_3OH = H_2O + CH_3OH + N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2.$$

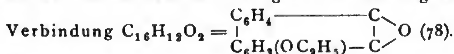
Neuere Versuche von Knorr (110) machen folgende Zersetzungsgleichung wahrscheinlicher:



$$C_{18}H_{21}NO_3,\ CH_3OH = C_{15}H_{10}O_2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_4OH}{N(CH_3)_2} + H_2O + H_2.$$

Das zurückbleibende Produkt wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und der Aether abgedampft. Es bleibt ein bald erstarrender Syrup, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Lange, farblose, stark glänzende Nadeln. Schmp. 65°. Fast ohne Zersetzung destillirbar. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Ligroïn, Aether und Alkohol. Durch Destillation mit Zinkstaub erhält man Phenanthren. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Chinon von den Eigenschaften des Phenanthrenchinons.

Verbindung $C_{15}H_9BrO_2$ (78). Die Darstellung geschieht analog der Darstellung der vorigen Verbindung aus Bromcodeïn. Lange, farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 121—122°. Unter schwacher Zersetzung destillirbar. Unlöslich in heissem Wasser, in Säuren und Alkalien. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht in Aether. Besitzt die Eigenschaften eines Chinons. Wird durch reducirende Mittel entfärbt, löst sich in Natriumbisulfitlösung und Alkalien auf und wird aus den Lösungen durch Säuren gefällt.

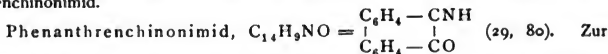


Verbindung $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \text{———————} C\diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad | \;\; O \\ C_6H_3(OC_2H_5) - C\diagup \end{matrix}$ (78).

Die Darstellung geschieht aus Codäthylin analog der obigen Verbindung. Lange, stark glänzende Nadeln, Schmp. 59°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. In geschmolzenem Zustande zeigt sie schwach grüne Fluorescenz. Fast ohne Zersetzung destillirbar. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° wird Jodäthyl abgespalten. In kalter, concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Beim Erwärmen dagegen verändert sich die Verbindung. Beim Eintragen in kalte, rauchende Salpetersäure entsteht ein in Aether löslicher Nitrokörper. Chromsäure oxydirt rasch zu rothbraunen Massen. Mit Zinkstaub destillirt bildet sich Phenanthren.

Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin und Aminen auf Phenanthrenchinon.

Ammoniak verbindet sich mit Phenanthrenchinon bei höherer Temperatur unter Wasseraustritt in verschiedenen Verhältnissen. Durch wässriges und alkoholisches Ammoniak entstehen beim Erhitzen im Rohr Verbindungen von den Formeln $C_{14}H_{11}O_2N_2$ und $C_{28}H_{16}N_2$ (79). Leitet man dagegen Ammoniak in eine warme alkoholische Lösung von Phsnanthrenchinon, so entsteht Phenanthrenchinonimid.



Phenanthrenchinonimid, $C_{14}H_9NO = \begin{matrix} C_6H_4 - CNH \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$ (29, 80). Zur Darstellung löst man Phenanthrenchinon in gelinder Wärme in concentrirtem, alkoholischem Ammoniak oder leitet Ammoniakgas in eine warme alkoholische

Lösung des Chinons. Beim Erkalten krystallisirt das Imid in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln aus. Schmp. 158—159°. Lässt sich aus heissem ammoniakhaltigem Alkohol umkrystallisiren. Beim Erwärmen mit reinem Alkohol tritt theilweise Rückverwandlung in das Chinon ein. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100—120° mehrere Tage erhitzt, verwandelt sich das Imid in grünliche oder braune, metallisch glänzende Schuppen und Blättchen, welche aus zwei verschiedenen Produkten bestehen, einer basischen, in heisser Essigsäure löslichen, und einer indifferenten in Essigsäure unlöslichen Verbindung. Mit Säuren bildet das Imid roth gefärbte, sehr unbeständige Verbindungen, welche von Wasser unter Chinonbildung zersetzt werden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken nur wasserentziehend unter Bildung eines

Phenanthrenchinonimidanhydrids, $C_{28}H_{16}N_2O$. Kleine, gelbe Nadeln oder kleine, bräunliche, compacte Tafeln. Schmp. 247°. Kaum löslich in Aether und Chloroform; schwer löslich in heissem Benzol.

Diphenanthrenazotid, Diphenanthylenazotid, Diphenanthrenpiazin, $C_{28}H_{16}N_2$ (81, 82, 114). Sättigt man eine Lösung von Phenanthrenchinon in der zehnfachen Menge Alkohol mit Ammoniak, so entsteht zunächst das Chinonimid, erhitzt man aber 36 Stunden auf 100°, so scheiden sich Krystalle von Diphenanthrenazotid und Isodiphenanthrenoxytriimid ab und in Lösung bleibt neben dem Diphenanthrenazotid ein anderes (α) Diphenanthrenoxytriimid. Die Isoverbindung kann leicht durch Lösung in Eisessig von dem Azotid getrennt werden. Das Azotid entsteht ferner beim Glühen von Ditolanazotid und Natronkalk, indem vier Atome Wasserstoff abgegeben werden (83), und beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Acetamid im Rohr auf 220° (114). Sublimirt unter geringer Zersetzung in gelben, breiten, glänzenden Nadeln. Schmilzt noch nicht in siedendem Schwefel. Unlöslich in Essigsäure, etwas löslich in Aether. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit tief blauer Farbe, die durch wenig Wasser in roth übergeht. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es nicht verändert.

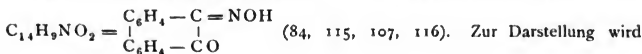
Diphenanthrenoxytriimid, $(C_{14}H_8)_2O(NH)_3$ (82), entsteht neben der vorigen Verbindung beim Erhitzen des Chinons mit Alkohol und Ammoniak. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes wird der Alkohol abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden Harze geht mit wenig kaltem Alkohol Phenantrendiimid neben einem Harze in Lösung, während das Oxytriimid zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Schmp. 282°. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, etwas löslich in Aceton. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es nicht verändert.

Isodiphenanthrenoxytriimid. Darstellung siehe beim Azotid. Farblose Nadeln (aus Eisessig). In Alkohol kaum löslich.

Phenanthrendiimid, $C_{14}H_8(NH)_2 + 2H_2O$ (82). Darstellung siehe beim Oxytriimid. Die alkoholische Lösung wird durch Eindampfen vom Alkohol befreit und in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, wobei sich ein Theil des Diimids als Chlorhydrat abscheidet. Ein anderer Theil kann aus dem Harz mit Benzol ausgezogen werden. Röthliche Flocken. Schmp. über 285°.

Chlorhydrat. Rothe Nadeln.

Isonitrosophenanthrenchinon, Phenanthrenchinonmonoxim,



$C_{14}H_9NO_2 = \begin{array}{l} C_6H_4 - C = NOH \\ \mid \qquad\quad \mid \\ C_6H_4 - CO \end{array}$ (84, 115, 107, 116). Zur Darstellung wird

Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung ab. Kleine, rein goldgelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmp. 158°. Leicht löslich in heissem Alkohol. Löst sich in kochender Natronlauge mit grüner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; bei Wasserzusatz wird die Verbindung unverändert wieder abgeschieden. Durch etwa dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure oder für sich (115) auf 140° geht das Monoxim unter Umlagerung über in Diphenimid $(C_6H_4-CO)_2NH$ (107).

Concentrirte Schwefelsäure lagert das Monoxim durch eine etwa einstündige Einwirkung bei 100° um in das Amid der bei 223° schmelzenden Diphenylenketoncarbonsäure.

Das Phenanthrenchinonmonoxim verhält sich als o-Nitrosophenol. Es giebt mit Metallsalzen farbige Niederschläge, mit Kobaltsalzen z. B. eine braunrothe, mit Nickelsalzen eine bräunlichgelbe Färbung, Eisenoxydulzalze erzeugen einen grünen, Eisenoxydsalze einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Diphenylenglyoximanhydrid, Anhydrid des Dioximidophenanthrenchinons, $C_{14}H_8N_2O = \begin{array}{l} C_6H_4-C=N \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4-C=N \end{array} \!\!\!\!> O$ (84), entsteht, wenn man die Isonitrosoverbindung des Chinons mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Alkohol und etwas Salzsäure mehrere Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Die sich abscheidenden Nadeln werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Lange, blassgelbe Nadeln. Schmp. 181°. Unlöslich in Natronlauge.

Phenanthrenchinondioxim, $C_{14}H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4-C=NOH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4-C=NOH \end{array}$ (115), wird erhalten durch andauernde (30 stündige) Digestion von fein verteiltem Phenanthrenchinon mit einer Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbade. Es resultirt ein gelbes Krystallpulver, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder Eisessig rein erhalten wird. Mikroskopische, gelbe Prismen. Schmilzt unter vorheriger Bräunung bei 202°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff. In heisser Natronlauge mit gelber Farbe löslich; beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen ab.

In conc. Schwefelsäure löst das Dioxim sich mit blutrother Farbe. Durch Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° wird es vollständig in sein Anhydrid verwandelt.

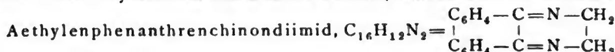
Diacetylphenanthrenchinondioxim, $C_{18}H_{14}N_2O_4$, entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in ein kühl gehaltenes Gemisch von (3 Grm.) Dioxim und (30 Grm.) Eisessig und Essigsäureanhydrid (4:1) (115). Mikroskopische, schiefwinklige Krystalle. Schmp. 184°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, Eisessig, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Phenanthrenchinonmethylimid, $C_{15}H_{11}NO = \begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4-CNCH_3 \end{array}$ (80). Zur Darstellung erwärmt man Phenanthrenchinon mit Alkohol und etwas Methylamin. Beim Erkalten scheidet sich das Methylimid ab. Gelber, krystallinischer Körper. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Benzol, aus dem es sich in kleinen, glänzenden Krystallen abscheidet. Verwandelt sich durch

concentrirte Salzsäure in einen tiefblauen Körper, der sich in Wasser und Salzsäure nur wenig löst.

Phenanthrenchinondimethylimid, $C_{16}H_{14}N_2 = C_{14}H_8(NCH_3)_2$ (80), befindet sich bei der Darstellung der vorigen Verbindung in der methylaminhaltigen Mutterlauge. Grosse, glänzende, farblose Prismen. Löslich in Alkohol. Schmp. 185—186°. Bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

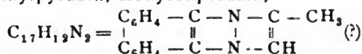
Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2$; HCl. Farblose Prismen. In Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich. Nitrat. Feine Nadeln. In Wasser und Alkohol schwer löslich; leichter in verdünnter Salpetersäure. Sulfat. Feine, zu Warzen vereinigte Nadeln. Wenig löslich in Alkohol. Oxalat krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, wasserhellen Nadeln und Prismen.



(85). Zur Darstellung vermischt man Aethylendiamin und Phenanthrenchinon in warmer Eisessiglösung und setzt nach kurzer Zeit Wasser zu, wobei die Substanz krystallinisch ausfällt. Lichtgelbe Nädelchen. Schmp. 180·5°. Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig.

Chlorhydrat. Lange, schöne Nadeln. Wird schon beim mässigen Erwärmen durch Wasser zersetzt.

Xenylenmethylpyrazin, Xenylenpicazin,



(108), entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem, wässrigem Propylendiamin zu einer kochenden, alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon. Wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Weisse, dünne, biegsame, seideglänzende Nadeln. Schmp. 127—128°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform; leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Gegen Säuren beständig. Chromsäure bewirkt in der essigsauren Lösung nur theilweise Oxydation. Löst sich in Jodmethyl, indessen ohne Bildung einer Verbindung.

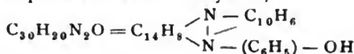
Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{12}N_2HCl)_2PtCl_4$. Stark hygroskopisch. Spaltet leicht Salzsäure ab.

Verbindung, $C_{26}H_{17}NO_2$ (108). Zur Darstellung erwärmt man das mit schwach überschüssigem Trimethylendiamin versetzte Phenanthrenchinon mit Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das nach dem Zerreiben mit Alkohol erhitzt und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt wird. Die Verbindung löst sich dann mit smaragdgrüner Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser als citronengelb gefärbtes Pulver. Schmp. über 250°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Säuren intensiv violett gefärbt.

Phenanthrenchinondiguanyl, $C_{16}H_{14}N_6 = C_{14}H_8 \begin{smallmatrix} \diagup NC(NH)NH_2 \\ \diagdown NC(NH)NH_2 \end{smallmatrix}$ (101), entsteht beim kurzen Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phenanthrenchinon und einer wässrigen Lösung von 2 Mol. Guanidincarbonat am Rückflusskühler. Gelbliche Prismen. Zieht Kohlensäure aus der Luft an.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_6 + 2HCl$. Lange Nadeln.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat,



(102), entsteht als Nitrat, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und Phenylnaphtylendiamin in essigsaurer Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, Alkohol und dann eine reichliche Menge Salpetersäure hinzufügt.

Die Abscheidung der Base gelingt erst beim Kochen mit überschüssigem Kali. Die Base ist mit gelber Farbe in Aether löslich.

Nitrat, $C_{20}H_{19}O_2 \cdot NO_3$. Feine, schimmernde Schüppchen oder schöne, dichroïtische (rothgelb und cantharidengrün) Krystalle. In Wasser kaum, in Alkohol leichter mit gelbrother Farbe löslich. Eine mit siedendem Wasser versetzte alkoholische Lösung färbt Wolle und Seide achsroth. Concentrirte Schwefelsäure löst das Nitrat nussfarbig unter Nitrirung. Die anderen Salze sind viel leichter löslich und lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Platindoppelchlorid rother, mit blauer Farbe durchscheinender Niederschlag.

Aromatische o-Diamine reagiren mit Phenanthrenchinon unter Bildung von Chinoxalinen, die oft zur Erkennung der Diamine dienen (87). Zur Prüfung auf Orthodiamine versetzt man eine alkoholische Lösung der Substanz mit einem Tropfen einer heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig. Es muss dann schon während des Kochens ein aus feinen, hellgelben Nädelchen bestehender Niederschlag entstehen.

Diphenylenchinoxalin, Phenanthrazin, $\begin{matrix} C_6H_4 - C = N \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C = N \end{matrix} \!\!> C_6H_4$, entstehen beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin in eine erwärmte Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig. Feine, hellgelbe Nädelchen. Schmp. 217°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser.

Nitrophenanthrazin, $C_{20}H_{11}(NO_2)N_2$ (118), entsteht ähnlich dem Phenanthrazin aus Nitrophenylendiamin. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 251°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform und Benzol,

Amidophenanthrazin, $C_{20}H_{11}(NH_2)N_2$ (118), entsteht beim Erhitzen des Nitrokörpers mit alkoholischem Schwefelammonium auf 170°. Man stellt es dar, indem man eine mit Zinkstaub reducirte Lösung von 2 Grm. Chrysoidin in 50 Grm. Eisessig in eine Lösung von 1 Grm. Phenanthrenchinon in 50 Grm. Eisessig giesst. Braunes Krystallpulver. Schmelzpunkt 279°. Sublimirbar.

Diphenylentochinoxalin, $\begin{matrix} C_6H_4 - C = N \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C = N \end{matrix} \!\!> C_7H_6$ (87), scheidet sich beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von m-p-Toluylendiamin in eine erwärmte Lösung der berechneten Menge Phenanthrenchinon in Eisessig ab. Hellgelbe, haarförmige Kryställchen. Schmp. 212—213°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, Aether, unlöslich in Wasser. Beim Uebergiessen mit concentrirten Mineralsäuren entstehen tiefroth gefärbte, aber schwer lösliche Salze, welche durch Wasser zerlegt werden.

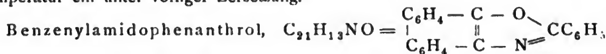
Phenanthrenchinonhydrazin, $C_{20}H_{14}N_2O$ (88), entsteht beim Erwärmen von Phenanthrenchinon und Alkohol mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Schöne, glänzende, hellrothe, breite Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol; leichter in heisser Essigsäure. Schmp. 165°. Wird von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert wieder ab. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Piperylphenanthrenchinone entstehen durch Einwirkung von Piperidin auf eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon (109). Es wurden ein dunkelrother, krystallinischer Farbstoff und ein brauner amorpher Körper isolirt.

Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren.

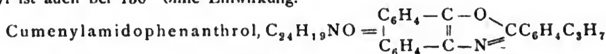
Mit Acetaldehyd giebt Phenanthrenchinon eine nicht näher untersuchte Base (80).

Phenanthrenbenzalchin, Phenylphenanthrylcarbinolphenanthryläther, $C_{35}H_{24}O = C_6H_5CH = (C_{14}H_9)(OC_{14}H_9)$(?) (89). Zur Darstellung erhitzt man Phenanthrenchinon mit 1½ Thln. Benzaldehyd ca. 6 Stunden auf 250 bis 270° und zieht die schwach braune, nach dem Erkalten feste Masse mit heissem Alkohol aus. Es bleibt das Benzalchin zurück, welches durch Umkrystallisiren aus Steinkohlentheeröl (150—170° Siedep.) gewonnen wird. Mikroskopische, rosettenförmig vereinigte, rechtwinklige Platten. Schmp. 325—329°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, aus der Lösung wird durch Wasser ein rother Körper abgeschieden, der sich in viel Wasser zu einer magentarothen, fluorescirenden Flüssigkeit löst. In sehr fein vertheiltem Zustande wird es durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Phenanthrenchinon und Benzoësäure oxydirt. Mit Zinkstaub destillirt, entsteht Phenanthren. Das Benzalchin ist sehr beständig; so wird es von Zinkäthyl selbst bei 150°, von Eisessig und Zinkstaub, von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200°, von concentrirter Salzsäure bei 250°, von Anilin bei 250°, von erhitztem Natronkalk nicht angegriffen. Schmelzende Alkalien wirken nur bei sehr hoher Temperatur ein unter völliger Zersetzung.



Benzenylamidophenanthrol, $C_{21}H_{13}NO = \begin{matrix} C_6H_4 - C - O \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - C - N \end{matrix} \!\!> CC_6H_5$

(89, 90). Zur Darstellung erwärmt man ein inniges Gemisch von Phenanthrenchinon und einem Ueberschuss (mehr als 1 Mol.) von Benzaldehyd mit starkem, wässrigen Ammoniak in einem offenen Gefässe auf dem Wasserbade. Man erhitzt unter tüchtigem Umschütteln bis zum Festwerden, reinigt das Rohprodukt durch Auskochen mit Wasser, dann Alkohol und durch Umkrystallisiren aus Benzol. Es entsteht auch beim Erhitzen des Chinons mit blausäurehaltigem Benzaldehyd. Farblose Nadeln. Schmp. 201°. Sublimirbar und unter geringer Zersetzung auch destillirbar. Leicht löslich in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in concentrirter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt aus den Lösungen wieder aus. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhält man Phenanthrenchinon und Benzoësäure, bei der Destillation mit Zinkstaub Phenanthren, Ammoniak und etwas Benzonitril. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit concentrirter Salzsäure bei 250° wird es unter Bildung von Ammoniak, Benzoësäure und harzigen Substanzen zersetzt. Zinkäthyl ist auch bei 150° ohne Einwirkung.

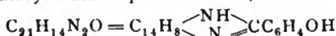


Cumenylamidophenanthrol, $C_{24}H_{19}NO = \begin{matrix} C_6H_4 - C - O \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - C - N \end{matrix} \!\!> CC_6H_4C_3H_7$

(89, 90), wird analog der vorigen Verbindung mittels Cuminaldehyd erhalten und aus einem Gemenge von Petroleumäther und Benzol umkrystallisirt. Farblose, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 186°. Schwierig sublimirbar. In Alkohol und Petroleumäther wenig, in andern Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit der Verbindung eine gelblich-grün fluorescirende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit roth wird.

Furfurenylamidophenanthrol, $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8\!<\!{}^{O}_{N}\!\!>\!CC_4H_3O$ (89, 90), entsteht durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Furfurol und Ammoniak. Krystallisirt aus Amylalkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, aus Eisessig in Blättchen. Schmp. 231°. Leicht löslich in Amylalkohol, Eisessig, Benzol, weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether und Petroleumäther und in Alkohol fast nicht löslich. Giebt mit kalter Schwefelsäure eine röthlich-braune, blau fluorescirende Lösung.

Anhydrosalicyldiamidophenanthren,



$$C_{21}H_{14}N_2O = C_{14}H_8\!<\!{}^{NH}_{N}\!\!>\!CC_6H_4OH$$

(91), entsteht bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit etwas über 1 Mol. Salicylaldehyd und überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Das Produkt wird nach dem Auskochen mit Wasser und mit Alkohol aus Amylalkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Feine Nadeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 270—276°. Schwer löslich in Alkohol, Wasser und Petroleumäther, leicht löslich in Aether, heissem Amylalkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien und wird aus den Lösungen durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Unlöslich in concentrirter Salzsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schmutzig violetter Farbe und grünblauer Fluorescenz. Wird von schmelzenden Alkalien nur bei hoher Temperatur unter völliger Zersetzung angegriffen.

Benzoylderivat. Durch Erhitzen der Anhydroverbindung mit Benzoësäureanhydrid; krystallisirt aus Benzol in Nadeln oder kubischen Formen. Schmp. 218—220°.

Anhydro-p-Oxybenzoyldiamidophenanthren,

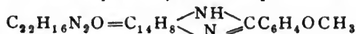


$$C_{21}H_{14}N_2O = C_{14}H_8\!<\!{}^{NH}_{N}\!\!>\!CC_6H_4OH$$

(91), entsteht analog der vorigen Verbindung mittels p-Oxybenzaldehyd. Weisse Nadeln, die sich bei 300° schwärzen und bei 350° schmelzen. Leicht löslich in heissem Eisessig und Amylalkohol, in andern Lösungsmitteln fast nicht löslich. Löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Acetylverbindung, $C_{21}H_{13}N_2O\cdot C_2H_3O$. Nadeln. Schmp. 207—208°.

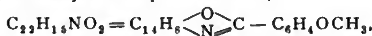
Anhydro-o-methoxybenzoyldiamidophenanthren,



$$C_{22}H_{16}N_2O = C_{14}H_8\!<\!{}^{NH}_{N}\!\!>\!CC_6H_4OCH_3$$

(91), entsteht neben der folgenden Verbindung bei der Einwirkung von o-Methoxybenzaldehyd auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak. Gelbe Nadeln. Schmp. 207—208·5°. Lässt sich durch Salzsäure bei 200° in Anhydrosalicyldiamidophenanthren und Chlormethyl spalten. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. In verdünnten Säuren und Basen unlöslich.

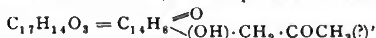
o-Methoxybenzenylamidophenanthrol,



$$C_{22}H_{15}NO_2 = C_{14}H_8\!<\!{}^{O}_{N}\!\!>\!C - C_6H_4OCH_3,$$

Darstellung s. bei der vorigen Verbindung. Weisse Nadeln. Schmp. 144·5—145·5. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. In verdünnten Säuren und Basen unlöslich.

Phenanthrenacetonchinon, Acetonphenanthrenchinon,

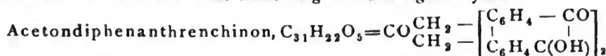


$$C_{17}H_{14}O_3 = C_{14}H_8\!<\!{}^{O}_{(OH)\cdot CH_2\cdot COCH_3(?)}$$

entsteht neben andern Produkten beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Aceton (92); ferner aus dem Acetonchinimid neben Ammoniak beim Erhitzen

mit Salzsäure und Essigsäure, am besten mit Oxalsäure oder Ameisensäure (93). Grosse, glänzende, prismatische Krystalle. Schmp. 90°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol und Alkalien wird Phenanthrenchinon zurückgebildet. Auch durch Erhitzen auf 190° zerfällt es in Phenanthrenchinon und Aceton. Leitet man Ammoniak in die ätherische Lösung des Acetonchinons, so entsteht das Acetonchinimid. Mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{12}O$; mit alkoholischem Kali bildet sich neben Aceton Acetondiphenanthrenchinon. Mit Aceton und concentrirter Kalilauge entsteht Diacetonphenanthrenchinon.

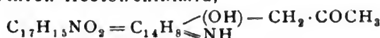
Verbindung $C_{17}H_{12}O$ (93). Zur Darstellung löst man einige Gramm des Acetonchinons in kaltem Eisessig, setzt langsam unter Abkühlung Zinkstaub hinzu und giesst nach einigen Tagen in Wasser. Nach dem Abfiltriren der gefällten Substanz wird diese getrocknet, mit Aether ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, feine Nadeln. Schmp. 121°. Fast in allen Verhältnissen löslich in Aether und Chloroform; leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Alkohol. Sublimirt ohne Zersetzung in federartigen Krystallen.



Acetondiphenanthrenchinon, $C_{31}H_{22}O_5 = CO{<}{CH_2 - \atop CH_2 -}\left[{C_6H_4 - CO \atop C_6H_4\,C(OH)}\right]_2$,

(93), wird dargestellt, indem man zu einer alkoholischen Lösung von Acetonphenanthrenchinon einige Tropfen verdünnter Kalilauge hinzusetzt, nach 24 Stunden abfiltrirt und die ausgeschiedenen Krystalle nach dem Waschen mit Alkohol aus Benzol umkrystallisirt. Sehr kleine, prismatische Krystalle, die bei 150—160° gelblich werden und bei 190° unter Gasentwicklung und unter Zurücklassung von Phenanthrenchinon schmelzen. Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln.

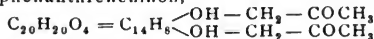
Phenanthren-Acetonchinimid,



$$C_{17}H_{15}NO_2 = C_{14}H_8{<}{(OH) - CH_2 \cdot COCH_3 \atop NH}$$

(92), wird dargestellt, indem man 5 Thle. Phenanthrenchinon in einem Kolben mit 6 Thln. Aceton und 4 Vol. concentrirtem, wässrigem Ammoniak schüttelt. Das Rohprodukt wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus einer Mischung von Aceton und Ammoniak umkrystallisirt. Rhombische Tafeln. Färbt sich bei 120° dunkel und schmilzt bei 130°. Durch Essigsäureanhydrid entsteht daraus Phenanthrenchinon. Säuren, am besten Oxalsäure und Ameisensäure, spalten es in Ammoniak und das Acetonchinon.

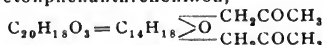
Diacetonphenanthrenchinon,



$$C_{20}H_{20}O_4 = C_{14}H_8{<}{OH - CH_2 - COCH_3 \atop OH - CH_2 - COCH_3}$$

(93, 96). Zur Darstellung bringt man 1 Mol. Phenanthrenchinon zusammen mit 3 Mol. Aceton und etwas concentrirter Kalilauge. Beim Schütteln des Gemenges tritt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine Reaction ein. Nach einigen Stunden wird das Produkt mit Aether gewaschen und aus kochendem Aceton umkrystallisirt. Kurze, gut ausgebildete, schiefe Prismen. Färbt sich bei 150 bis 160° gelblich und schmilzt unter Zersetzung bei 187°.

Dehydrodiacetonphenanthrenchinon,



$$C_{20}H_{18}O_3 = C_{14}H_{18}{\gtrless}O{CH_2COCH_3 \atop CH_2COCH_3}$$

(93), entsteht aus dem Diacetonphenanthrenchinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Das Rohprodukt wird nach dem Waschen mit Aether aus Benzol umkrystallisirt. Farblose zugespitzte Prismen. Schmp. 179—181°.

Dehydroacetonphenanthrenchinon, $C_{17}H_{14}O_3$ (93), entsteht neben dem Diacetonphenanthrenchinon bei der Einwirkung von überschüssigem Kali auf Phenanthrenchinon und Aceton. Man zieht die Substanz mit Aether aus, wobei die Diacetonverbindung zurückbleibt und krystallisirt aus Benzol um. Schmp. 195°. Kleine Nadeln, die unter dem Mikroskop als lange, zugespitzte Prismen erscheinen.

Phenanthroxylenacetessigäther, $C_{20}H_{16}O_4 = C_{14}H_8{<}^{C<^{COCH_3}_{CO_2C_2H_5}}_{O}$ (94, 95).

Zur Darstellung werden 100 Grm. sehr fein zerriebenes Phenanthrenchinon mit 90 Grm. Acetessigäther und 150 Cbcm. Kalilösung (1 Thl. Kali auf 6 Thle. Wasser) schwach erwärmt, bis die Reaction unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eintritt. Das Produkt wird nach dem Kochen mit Wasser und Waschen mit Alkohol aus heissem Benzol umkrystallisirt. Feine, weisse, seidene, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche unter Schwärzung und Zersetzung bei 184·5—185·5° schmelzen. Löslich in Alkohol und Eisessig, noch leichter in Benzol. Durch heisse Kalilauge wird die Verbindung unter Zersetzung mit purpurner oder grüner Farbe gelöst. Mit Brom bildet sich in essigsaurer Lösung ein in gelblichen Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht die folgende Verbindung.

β-Phenanthroxylen-i-crotronsäureäther,



$$C_{20}H_{16}O_4 = C_{14}H_8{<}^{C<^{CH=CH_2}_{CO_2C_2H_5}}_{O}$$

(94), wird dargestellt, indem man den Phenanthroxylenacetessigäther in einer Flasche mit etwas amorphem Phosphor mischt und dann einen Ueberschuss von rauchender Jodwasserstoffsäure hinzufügt. Das Produkt wird nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und etwas Aether in siedendem Alkohol gelöst, und die nach dem Filtriren beim Erkalten sich abscheidende Substanz der Reihe nach aus Alkohol, Ligroïn nnd Benzol umkrystallisirt. Farblose Nadeln. Schmp. 124°.

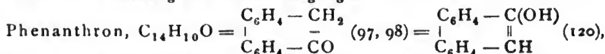
Durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht Phenanthrenchinon. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200° entsteht eine nicht näher untersuchte Säure.

Löst sich bei schwachem Erwärmen in kaustischen Alkalien; aus der Lösung schlägt sich durch Salssäure eine neue, zweibasische Säure von der Formel $C_{18}H_{14}O_4 = COOH - C_6H_4 - CH = C{<}^{CH=CH_2}_{CO_2H}$ (?) nieder, die beinahe unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt ist, durch siedendes Phenol aber leicht aufgenommen wird. Die Säure bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 295°. Das Silbersalz dieser Säure entsteht als weisser, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat. Das Baryumsalz bildet sich beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Bariumchlorid und krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Sublimirt man die Säure, so erhält man die Verbindung $C_{14}H_{10}O$, ein Isomeres des Phenanthrons, in feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 213°, die unlöslich sind in Wasser und Alkalien, leicht löslich aber in Alkohol.

Ueberführung des Phenanthrenchinons in rothe und orangerothe Farbstoffe durch Hydrazinsulfosäuren (103).

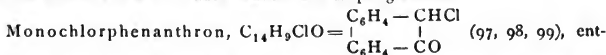
50 Kilogrm. α-Hydrazinnaphtalin-α-sulfosäure (aus Naphtionsäure) und 150 Kilogrm. Phenanthrenchinonpaste (enthaltend 20 Kilogrm. trocknes Phenanthrenchinon) werden in 1500 Liter Wasser eingetragen und durch gutes Umrühren gleichmässig vertheilt. Dann wird das Gemenge allmählich erwärmt und schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Sobald eine vollständig klare,

dunkelrothe Lösung entstanden ist, wird mit Soda neutralisirt und der entstandene Farbstoff mit Kochsalzlösung ausgesalzen, abfiltrirt, abgepresst und getrocknet. In analoger Weise werden die Hydrazine benutzt, welche man aus Sulfanilsäure, m-Amidobenzolsulfosäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, p-Toluidin-o-sulfosäure, α-Naphtylaminsulfosäure etc. durch Reduction der diazotirten Verbindung mit Zinnchlorür oder Schwefligsäure erhält. Die Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade orange bis roth; sie sind gegen Säuren und Alkalien beständig und werden beim Färben aus dem Färbebade vollständig von der Wolle ausgezogen.



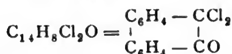
Phenanthron, $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 - CH_2 \\ | \quad\quad - \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$ (97, 98) $= \begin{matrix} C_6H_4 - C(OH) \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - CH \end{matrix}$ (120),

entsteht durch längeres Erhitzen einer essigsauren Lösung von Dichlorphenanthron mit Eisenfeile auf eine Temperatur von 100—110°. Die Lösung wird dann mit Wasser gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung bleibt in der Mutterlauge und wird nach dem Verdunsten des Eisessigs aus Isobutylbromid umkrystallisirt. Ferner bildet es sich glatt durch kurzes Erhitzen von Phenanthrenchinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Destilliren des Reactionsproduktes unter vermindertem Druck (120). Glänzende, braunrothe Tafeln. Schmp. 148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und kann aus der Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden, auch von alkoholischem Ammoniak wird es beim Kochen nicht verändert. Mit Natriumbisulfit giebt es keine Doppelverbindung. Salpetersäure oxydirt es unter gleichzeitiger Nitrirung zu Nitrophenanthrenchinon. Reagirt nicht mit Phenylhydrazin und giebt beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein Acetylderivat, weswegen es wohl als Phenol zu betrachten ist. Beim Schütteln der Lösung in Kali mit Chloroform entsteht eine Färbung wie Berlinerblau. Der Farbstoff scheidet sich in blauen Nadeln mit Kupferglanz ab.



Monochlorphenanthron, $C_{14}H_9ClO = \begin{matrix} C_6H_4 - CHCl \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$ (97, 98, 99), entsteht beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Dichlorphenanthron mit Eisenfeile bis auf eine 100° nicht übersteigende Temperatur. Man erhält so das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung des Phenanthrons. Aus der heiss filtrirten Lösung fällt man die Verbindung mit Wasser und krystallisirt sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus wenig Eisessig um. Prismen. Schmilzt unter vorausgehender Bräunung bei 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und Ligroïn. In Alkalien und alkoholischem Ammoniak ohne Veränderung löslich. Salpetersäure oxydirt es beim Erwärmen unter gleichzeitiger Nitrirung zu Nitrophenanthrenchinon

Dichlorphenanthron, Phenanthrendichlorketon,



$$C_{14}H_8Cl_2O = \begin{matrix} C_6H_4 - CCl_2 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix}$$

(61, 94). Zur Darstellung wird 1 Mol. trocknes Phenanthrenchinon, gelöst in der dreifachen Menge Benzol, mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erwärmt. Die sich beim Erkalten ausscheidende Krystallmasse wird nach dem Waschen mit Ligroïn und Alkohol aus Benzol oder Chloroform umkrystallisirt. Hellgelbe, rhombische Prismen. Schmilzt unter vorhergehender Bräunung bei 165°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aether und schwer in Alkohol. Durch Erhitzen mit Alkohol zersetzt es sich unter Bildung eines orangerothen, krystallinischen Körpers. Gegen Säuren und Alkalien verhält es

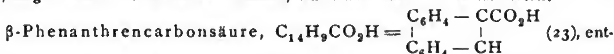
sich wie Phenanthrenchinon, indem es zunächst in dieses übergeht; daher giebt es auch mit alkoholischem Kali an der Luft geschüttelt eine phosphorescirende Flüssigkeit. Es zeigt wie das Chinon die LAUBENHEIMER'sche Reaction. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure oder Eisessig und Eisenpulver bei 110° entsteht zunächst die Monochlorverbindung, dann das Phenanthron. Salpetersäure oxydirt zu Nitrophenanthrenchinon.

Carbonsäuren des Phenanthrens und Phenanthrenchinons.



α-Phenanthrencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H = \begin{matrix} C_6H_3CO_2H - CH \\ | \qquad\qquad \| \\ C_6H_4 \text{———} CH \end{matrix}$ (9, 43, 23), entsteht bei der Verseifung des α-Phenanthrencyanürs mit Kali. Krystallisirt aus heissem Eisessig in charakteristisch gekrümmten Blättern mit parallelen Kanten und rechtwinkliger Endigung. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in farnartigen Blättchen. Schmp. 266°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Mit Chromsäure oxydirt entsteht Phenanthrenchinoncarbonsäure; bei der Destillation mit Natronkalk Phenanthren.

Natriumsalz, $C_{14}H_9CO_2Na + 4H_2O$, Büschel farbloser, spitzer Blätter. Löst sich bei 20° etwa in 15 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in heissem Wasser. Bariumsalz, $(C_{14}H_9CO_2)_2Ba + 6H_2O$. Schöne, büschelförmig gruppirte, ausserordentlich feine und biegsame, lange Nadeln. Leicht löslich in heissem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.



β-Phenanthrencarbonsäure, $C_{14}H_9CO_2H = \begin{matrix} C_6H_4 - CCO_2H \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CH \end{matrix}$ (23), entsteht bei anhaltendem Kochen des β-Phenanthrencyanürs mit alkoholischem Kali. Zur Reinigung dient das Natrium- oder Baryumsalz. Krystallisirt aus heissem Eisessig in sternförmig gruppirten, farblosen, geraden, spitzen Nadeln. Sublimirt in farnartigen Blättchen. Schmp. 250—252°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Bei der Destillation mit Natronkalk entsteht Phenanthren, bei der Oxydation mit Chromsäure Phenanthrenchinon.

Natriumsalz, $C_{14}H_9CO_2Na + 5H_2O$. Farblose, rhombische, seideglänzende Tafeln. Löst sich bei 20° in 16 Thln. Wasser; in heissem Wasser fast unbegrenzt.

Bariumsalz, $C_{14}H_9CO_2Ba + 6H_2O$. Lange, spröde, rechtwinkelige Tafeln, welche zu verästelten Krystallisationen vereinigt sind. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Phenanthrendicarbonsäure, $C_{14}H_8(CO_7H)_2$ (47), entsteht durch Verseifung desNitrils oder durch Schmelzen des phenanthrendisulfonsauren Kaliums mit ameisensaurem Natrium. Giebt mit Resorcin einen fluoresceïnähnlichen Körper.

Phenanthrenchinoncarbonsäure, $C_{14}H_7(CO_2H)O_2$ (43, 62, 63), entsteht durch Oxydation der Phenanthrencarbonsäure mit Chromsäure in essigsaurer Lösung. Orangefarbener, krystallinischer Körper. Löst sich in Sodalösung und saurem schwefligsaurem Natrium. Schmp. über 315°.

Phenanthrenchinolin (22), $C_{17}H_{11}N$, entsteht bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub neben Phenanthren, Pyrrol, Aminbasen, Ammoniak, Pyridin, Chinolin. Der ätherische Auszug des Destillats wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung nach dem Einengen auf dem Wasserbade alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht zunächst Pyridin und Trimethylamin, welche für sich aufgefangen werden, dann die obige Verbinduug über. Aus dem letzten Destillate wird die Base in öligen Flocken abgeschieden und mit Aether oder Ligroïn ausgeschüttelt. Gelbes, bei — 10° noch nicht erstarrendes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. Die Lösungen zeigen eine prachtvoll blaugrüne Fluorescenz. Unzersetzt destillirbar.

Chlorhydrat. In Wasser mit grüner Fluorescenz sehr leicht löslich.

Platindoppelsalz. Orangegelbe, krystallinische Fällung. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

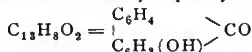
Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$. Wurde im Rohanthracen aufgefunden (100). Das Rohanthracen wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, getrocknet und mit Essigäther ausgeschüttelt. Der in Lösung gegangene Theil wird mit 40% Alkohol erwärmt, die sich abscheidende Krystallmasse mit Benzol erwärmt und erkalten lassen. Der Rückstand wird dann mit etwas heissem Benzol ausgezogen und dieser Auszug mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt. Es scheidet sich eine Pikrinsäureverbindung ab. Die ersten Fraktionen werden mit Ammoniak zerlegt, aus Alkohol umkrystallisirt und geben dann, mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, eine Pikrinsäureverbindung, aus der man den Kohlenwasserstoff rein isoliren kann. Weisse, glänzende, grosse, nicht fluorescirende Blätter. Schmp. 115°.

Pikrat hellrothe Nadeln vom Schmp. 147°. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt, bildet der Kohlenstoff ein Chinon von gelber Farbe, welches bei 170° schmilzt und in Alkohol und besonders in Benzol sehr leicht löslich ist.

Anhang zum Artikel Phenanthren.*)

1. **Diphenylenketon.** $C_{13}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vert \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CO$, s. Art. Fluoren.

Oxydiphenylenketon. Isocarbonyldiphenylenoxyd,



(13), entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureester oder salicylsaures Natrium und ferner beim Erwärmen von o-Diazobenzoësäuresulfat mit Phenol (20). Zur Darstellung werden 30—40 Grm. trocknes salicylsaures Natrium mit Phosphoroxychlorid im Ueberschuss zusammengebracht (am Rückflusskühler). Sobald die erste Einwirkung vorüber ist, erhitzt man auf dem Sandbade zum gelinden Sieden, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man destillirt dann in lebhaftem Kohlensäure- oder Luftstrome über freiem Feuer. Das von 250 bis 270° übergehende Destillat wird möglichst abgesaugt, zwischen Fliesspapier getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast ebenso gut kann diese Verbindung dargestellt werden, indem man getrockneten Salicyläther mit überschüssigem Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler mässig (40°) erhitzt, bis eben kräftige

*) 1) BAEYER u. FRIEDLÄNDER, Ber. 10, pag. 125. 2) FRIEDLÄNDER, Ber. 10, pag. 534. 3) FITTIG u. OSTERMAYER, Ann. 166, pag. 373. 4) BARBIER, Ber. 8, pag. 829. 5) ANSCHÜTZ u. JAPP, Ber. 11, pag. 211. 6) BAMBERGER u. HOOKER, Ann. 229, pag. 145. 7) SCHMITZ, Ann. 193, pag. 115. 8) HODGKINSON u. MATTHEWS, Chem. Soc. 43, pag. 163. 9) CLAUS u. ERLER, Ber. 19, pag. 3155. 10) HOLM, Ber. 16, pag. 1081. 11) SCHMIDT u. SCHULTZ, Ann. 207, pag. 344. 12) SCHULTZ, Ann. 203, pag. 103. 13) RICHTER, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 294. 14) BARTH u. GOLDSCHMIEDT, Ber. 12, pag. 1247. 15) SPIEGLER, Monatsh. 5, pag. 195. 16) FITTIG u. GEBHARD, Ann. 193, pag. 149. 17) FITTIG u. LIEPMANN, Ann. 200, pag. 6. 18) GRÄBE u. AUBIN, Ber. 20, pag. 845. 19) GRÄBE u. MENSCHING, Ber. 13, pag. 1303. 20) GRIESS, Ber. 21, pag. 981. 21) RENÉ BOHN u. C. GRÄBE, Ber. 20, pag. 2327. 22) WEGERHOFF, Ber. 21, pag. 2355. 23) GRÄBE u. AUBIN, Ann. 247, pag. 257 u. Ber. 21 R., pag. 726. 24) GRÄBE u. MENSCHING, Ber. 13, pag. 1304. 25) CARNELLY u. DUNN, Ber. 21, pag. 2005. 26) BECKMANN, Ber. 22 Ref., pag. 590 u. Ann. 252, pag. 1. 27) GRÄBE u. AUBIN, Ann. 247, pag. 265.

Salzsäureentwickelung stattfindet. Nach 30 Stunden wird das noch warme und flüssige Produkt von der Phosphorsäure abgegossen und in Portionen zu 40 Grm. vorsichtig destillirt, indem man zur Vermeidung des Schäumens etwas Kochsalz hinzu mischt, und dann wie oben weiter behandelt. — Farblose, büschelförmig geordnete Nadeln. Schmp. 91°. In Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich; ferner löst es sich in kohlensauren Alkalien, in Natronlauge und Ammoniak. Ganz rein wird es von schmelzendem Kali nicht angegriffen. Durch Glühen mit Kalk entsteht Diphenylenoxyd und Diphenylketon neben Kohlensäure- und Wasserstoffentwickelung. Durch glühenden Zinkstaub entsteht Diphenyl. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung und mit alkoholischer Chamäleonlösung entsteht wesentlich nur Kohlensäure und Wasser. Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken selbst bei höherer Temperatur nicht ein.

Monobromoxydiphenylenketon, $C_{13}H_7BrO_2$, entsteht durch Behandlung von unter Wasser befindlichem Oxydiphenylenketon mit Brom (13). Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 193°.

Mononitrooxydiphenylenketon, $C_{12}H_7(NO_2)O_2$ (13), entsteht durch kurzes Erwärmen des Oxydiphenylenketons mit rother rauchender Salpetersäure. Wird aus dem Rohprodukt mit Wasser ausgefällt. Weisse Nadeln. Löslich in Benzol und Eisessig, leicht in Natronlauge, schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

Dinitrooxydiphenylenketon, $C_{12}H_6(NO)_2O_2$ (13), entsteht durch $\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen des Oxydiphenylenketons mit rauchender Salpetersäure. Gelblichweisses, krystallinisches Produkt. Schmp. 235°. In Benzol schwer löslich.

Gleichzeitig entsteht ein anderes, schwerer lösliches Nitroderivat, $C_{12}H_6N_2O_4 \cdot O$ (?) vom Schmp. 258°.

Oxydiphenylenketondisulfonsäure, $C_{12}H_6(SO_3H)_2O_2$ (13), entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Oxydiphenylenketon bei 100°. Krystallinisches, weisses Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bariumsalz, $C_{13}H_6O_2(SO_3)_2Ba + 1H_2O$. Farblose, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Hexaoxydiphenylenketon, $C_{13}H_8O_7 = \begin{matrix} C_6H(OH)_3 \\ | \\ C_6H(OH)_3 \end{matrix} \rangle CO$ (14), entsteht aus der Ellagsäure durch 5 Minuten langes Kochen mit concentrirter Kalilauge und wird aus dem Rohprodukt nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen. Mikroskopische, schöne, nadelförmige Prismen. Schwärzt sich beim Erhitzen auf 250° ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol; schwer in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch eine Spur Alkali entsteht eine gelbbraune Färbung, die beim Schütteln schnell durch dunkelgelbroth in ein feuriges Carmin übergeht. In alkoholischer Lösung entsteht durch Alkalien ein Niederschlag, der sich in Wasser mit carminrother Farbe löst. Eisenvitriol bewirkt in ganz verdünnten Lösungen eine blaugrüne Färbung, in concentrirten Lösungen einen blauschwarzen Niederschlag. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Fluoren.

Diphenylenketonphenolphtaleïn, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C(C_6H_4OH)_2$ (23), entsteht durch 6stündiges Erhitzen von Diphenylenketon (— 5 Grm.); Phenol (7·5 Grm.) und Zinnchlorid (10 Cbcm.) auf 115—120°. Rothe Substanz. Schmp. über 300°. Löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und fixen Alkalien.

Diphenylenacetoxim, $C_{13}H_9NO = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CN(OH)$, entsteht durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Diphenylenketon. Blassgelbe Krystalle. Schmp. 192°; 193—194° (26). Wird durch Zinn und Salzsäure zu Fluorenamin $(C_6H_4)_2CHNH_2$ vom Schmp. 50—60° reducirt.

Chlorhydrat bildet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Acetoxims. Gelber Niederschlag. Acetylverbindung, Schmp. 76°. Benzoylverbindung, Schmp. 179°.

o-Diphenylenketoncarbonsäure, $C_{14}H_8O_3$, s. Art. Fluoranthen.

Eine andere Diphenylenketoncarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\! CO$ (mit $-CO_2H$ am C_6H_3) (6), entsteht neben Diphenylenketon durch Destillation des diphenylenketoncarbonsauren Silbers. Aus dem Destillat wird die Säure mit Ammoniak aufgenommen und scheidet sich beim Ansäuern in voluminösen, gelben Flocken ab. Feine, glänzende, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 275°. Sublimirt fast ohne Zersetzung in Form wolliger Gebilde. Schwer löslich in Alkohol. Bildet als Keton mit salzsaurem Hydroxylamin eine in hellgelben Flocken sich ausscheidende Ketoximsäure.

Silbersalz, $C_{14}H_7AgO_3$. Voluminöse Flocken. Bariumsalz, hellgelber, schwerer Niederschlag.

Eine dritte (ortho?) Diphenylenketoncarbonsäure, (18, 22, 27), wird dargestellt, indem man Diphensäure mit Schwefelsäure zu einem dicken Brei anrührt und 5—10 Minuten auf 150° erhitzt. Die entstandene Säure wird nach dem Ausfällen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 223° (227° g. i. D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in kalten Alkalien oder kohlensauren Alkalien. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Diphensäure. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur spaltet sie sich in Kohlensäure und Diphenylenketon. Als Keton verbindet sie sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Beim Erwärmen mit Phosphorchlorid entsteht ein Chlorid und ein Trichlorid. Durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Fluorenalkoholcarbonsäure, durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 180 bis 200° entsteht reines Fluoren.

Sie liefert gut krystallisirende, gelb gefärbte Salze, $(C_{14}H_7O_3 \cdot NH_4 + H_2O$; $C_{14}H_7O_3Na + 6H_2O$; $C_{14}H_7O_3Ag)$. Die Aether entstehen leicht beim Erwärmen der Säure mit Alkohol und Durchleiten von Salzsäure oder beim Auflösen des Säurechlorids in dem Alkohol.

Methyläther, Schmp. 132°. Aethyläther, gelbe Nadeln. Schmp. 103°. Chlorid, $C_{14}H_7O_2Cl$, entsteht durch Einwirkung gleicher Moleküle Diphenylketoncarbonsäure und Phosphorchlorid, gelbe Krystalle (aus Ligroïn) vom Schmp. 128°. Trichlorid, $CCl_2 \!\!<\! \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3COCl \end{matrix}$, entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid bei 100°, später 150—160°. Farblose Krystalle, Schmp. 95°. Löslich in Benzol und Ligroïn. Beim Lösen in kaltem Alkohol verwandelt sich das Trichlorid in den Aether des Dichlorids, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\! CCl_2$ (mit $-CO_2C_2H_5$ am C_6H_3), um. Farblose Nadeln vom Schmp. 73°. Acetoxim, $C_{14}H_8O_2{:}NOH$, entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketoncarbonsäure. Krystallinische Substanz. Schmp. 263°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Es liefert ein hellgelbes Silbersalz, $C_{14}H_8AgNO_3$. Das

Hydrazon, $C_{14}H_8O_2{:}N_2HC_6H_5$, erhält man durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf

die Ketoncarbonsäure bei 150—160°. Gelbe Nadeln vom Schmp. 205°, zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; Alkalien und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Ortho-Fluorencarbonsäure (27), $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CO_2H \end{matrix} \!\!>\! CH_2$, entsteht beim Behandeln des o-Diphenylenketoncarbonsäuretrichlorids mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure. Wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Schmp. 175°. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung.

Methyläther. Beim Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas. Schöne, durchsichtige Krystalle (aus Methylalkohol). Schmp. 64°.

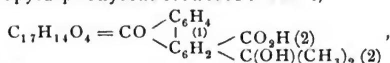
Fluorenalkohol-o-carbonsäure, $CHOH\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CO_2H \end{matrix}$ (22, 27). Zur Darstellung löst man 10 Grm. Diphenylenketoncarbonsäure in 80 Cbcm. 10 % Ammoniaks, versetzt dann allmählich mit 20 Grm. Zinkstaub, erwärmt bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade und fällt die Säure mit Salzsäure. Krystallinische Substanz. Schmp. 203°. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Schwefelsäure Grünfärbung. Liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Fluoren. Durch Kaliumpermanganat entsteht schon in der Kälte die Ketonsäure.

Diphenylenketoncarbonsäurephenolphtaleïn, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CO_2H \end{matrix} \!\!>\! C(C_6H_4OH)_2$ (23, 24, 27), entsteht durch 5stündiges Erhitzen von Diphenylenketoncarbonsäure (15 Grm.), Phenol (20 Grm.) und Zinnchlorid (25 Grm.) auf 120°. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Schmp. 165°. Liefert ein rothbraunes Silbersalz und eine bräunliche, krystallinische Diacetylverbindung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht wesentlich Fluoren, Phenol und Benzol.

Diphenylenketoncarbonsäureresorcinphtaleïn, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CO_2H \end{matrix} \!\!>\! C[C_6H_3(OH)_2]_2$, wird analog der vorigen Verbindung erhalten. Gelbbraunes Pulver. Löslich in fixen und kohlensauren Alkalien mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz.

Das Amid der bei 223° schmelzenden Diphenylenketoncarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3-CONH_2 \end{matrix} \!\!>\! CO$ (22), entsteht durch Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims bei einer einstündigen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 100°. Ferner durch Behandlung des Chlorides der Diphenylenketoncarbonsäure mit trocknem Ammoniakgas und durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diphenimid bei Wasserbadtemperatur. Krystallisirt aus absolutem Alkohol mit ½ Molekül Krystallalkohol in feinen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmp. 225°.

Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure,



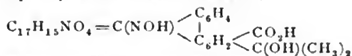
$$C_{17}H_{14}O_4 = CO\!<\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ (1) \\ C_6H_2 \end{matrix}\!<\!\begin{matrix} CO_2H\ (2) \\ C(OH)(CH_3)_2\ (2) \end{matrix},$$

entsteht durch Oxydation von Retenchinon (6). Zur Darstellung wird eine Lösung von 10 Grm. Retenchinon in 35 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren in das 8- bis 10fache Volumen kalten Wassers gegossen, das sich in hellgelben, amorphen Flocken abscheidende Chinon wird filtrirt und nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung mit 400 Cbcm. 25 % Kalilauge

und 25 Grm. Kaliumpermanganat zusammengebracht und 1 Stunde im Dampfstrom gekocht. Ist die Lösung noch grün, so entfärbt man mit etwas Alkohol, lässt absitzen, giesst die Lösung ab, neutralisirt zum grössten Theil mit Salzsäure, dampft ein und säuert die nach dem Erkalten vom Chlorkalium abfiltrirte Lösung mit Mineralsäuren an. Die sich abscheidende Ketoncarbonsäure wird mit Natronlauge versetzt und so lange mit Kaliumpermanganat erwärmt, bis eine Probe durch Salzsäure hellgelb und harzfrei gefällt wird. Durch nochmalige Reinigung durch Ueberführung in das Barytsalz wird die Säure rein erhalten. Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter vorhergehender Rothfärbung gegen 190°. Wenig löslich im kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Durch Oxydation mit alkalischem Permanganat entsteht Diphenylendicarbonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Diphenyltricarbonsäure.

Bariumsalz, $C_{17}H_{13}BaO_4 + H_2O$; krystallisirt aus Wasser in goldgelben, seideglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln, welche Centimeterlänge erreichen. Silbersalz, voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag. Kupfersalz, gelbgrüne Flocken. Bleisalz, eigelber Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure,



(6), entsteht durch Erwärmen des Ammonsalzes der zuletzt beschriebenen Säure mit salzsaurem Hydroxylamin. Strohgelbe, farnkrautartig zusammengewachsene, glanzlose Nadeln. Schmp. über 270°. Fast nicht löslich in Aether und Chloroform, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Silber und Bleisalz sind gelbe, unlösliche Niederschläge, Barium- und Calciumsalz sind leicht in Wasser löslich; das Kupfersalz bildet gelbgrüne unlösliche Flocken.

Diphenylenketondicarbonsäure, $C_{15}H_8O_5 = CO\Big\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ |\ (1) \\ C_6H_2 \end{matrix}\Big\langle\begin{matrix} CO_2H\ (3) \\ CO_2H\ (3) \end{matrix}$ (6),

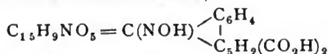
ensteht durch Oxydation des Retenchinons. Zur Darstellung oxydirt man Retenchinon in derselben Weise wie bei der Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure; nur nimmt man statt 25 Grm. Permanganat 40 Grm. Das direkt aus dem Filtrat ausgefällte Säuregemisch von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure und Diphenylenketondicarbonsäure wird weiter mit verdünnter Schwefelsäure und der 5—6 fachen Menge Kaliumdichromat allmählich zum Sieden erhitzt. Nach etwa 6 Stunden wird filtrirt und nach dem Waschen mit heissem Wasser aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Schwefelgelbe, mikroskopische Nädelchen. Sie wird aus den Lösungen ihrer Salze in eigelben Flocken gefällt, die beim Trocknen stark zusammenschwinden. Schmp. über 270°. Sublimirt zu prächtig glänzenden, gelben Blättchen, indem sie sich in die Monocarbonsäure verwandelt. Sehr schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Durch Zink und Salzsäure in Eisessig-, sowie durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird die Säure in Fluorendicarbonsäure verwandelt. Bei der trockenen Destillation des Silbersalzes entstehen Diphenylenketoncarbonsäure und Diphenylenketon. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Diphenyltricarbonsäure, beim Glühen mit Kalk Diphenyl. Verbindet sich als Keton mit Hydroxylamin zu dem unten beschriebenen Oxim.

Silbersalz, $C_{15}H_6O_5Ag_2$. Schwefelgelber, lichtunempfindlicher Niederschlag; in Wasser löslich.

Methyläther, $C_{15}H_6O_5(CH_3)_2$. Schmp. 184°, krystallisirt wie der Aethyläther.

Aethyläther, $C_{15}H_6O_5(C_2H_5)_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die kochende alkoholische Lösung der Säure. Goldgelbe, flache, glasglänzende Nadeln. Schmp. 114°.

Diphenylenketoximdicarbonsäure,



$$C_{15}H_9NO_5 = C(NOH)\begin{matrix} \diagup C_6H_4 \\ | \\ \diagdown C_5H_2(CO_2H)_2 \end{matrix}$$

(6), scheidet sich beim Erwärmen des Ammoniaksalzes der Diphenylenketondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin nach einigen Minuten als voluminöse Flocken aus. Verändert sich bei 280° noch nicht.

Bleisalz sind hellgelbe, das Kupfersalz grüne, das Silbersalz schwefelgelbe Flocken; alle sind unlöslich in Wasser; dagegen löst sich das Bariumsalz leicht in heissem Wasser.

Wahrscheinlich ein Isomeres des Diphenylenketons entsteht bei der Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemisch der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff (25). Zur Darstellung wird ein Gemenge von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. Phenol in einander gelöst und die Mischung tropfenweise aus einem Topftrichter über Kupferschnitzel geleitet, die sich in einer möglichst stark erhitzten eisernen Röhre befinden. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man ungefähr 25 Grm. pro Stunde durch die Röhre leitet.

Weisse, federartige Nadeln oder Blättchen. Schmp. 83°. Schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich in heissem Alkohol. Unlöslich in Wasser.

Mit Wasserdämpfen flüchtig. In kalter, starker Schwefelsäure unlöslich, löst sich aber bei gelindem Erwärmen mit blassgrüner Färbung, welche bei starkem Erhitzen in braun und schliesslich in schwarz übergeht. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig. So wird die Verbindung durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt; ferner kaum angegriffen durch Kochen mit Chromsäure und Eisessig. Gegen schmelzendes Kalihydrat beständig. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht eine Verbindung, $C_{45}H_{30}O_2$, vom Schmp. 80°. Brom wirkt auf die in Schwefelwasserstoff gelöste Substanz unter Bildung eines Monobromderivates vom Schmp. 104°. Concentrirte Salpetersäure bildet beim Erhitzen im Rohr auf 170° ein Nitroderivat vom Schmp. 220—230°, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

2. **Diphenylenglycolsäure**, $C_{14}H_{10}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$ (1, 2). Zur Darstellung wird Phenanthrenchinon mit concentrirter Natronlauge in Abdampfschalen unter Erneuerung des Wassers gekocht, bis sich der grösste Theil zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Aus der mit Wasser versetzten, abfiltrirten Lösung fällt die Glycolsäure auf Zusatz von Salzsäure und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Nach Anschütz und Japp entsteht sie auch schon beim Kochen mit sehr verdünnter, wässriger Natronlauge (5). Glänzende, weisse Blättchen. Schmp. 162°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert die Säure Kohlensäure und Wasser und geht in einen harzartigen Körper, der wesentlich aus Fluorenäther, $C_{13}H_9OC_{13}H_9$, besteht, über. Dieselbe Zersetzung geht auch beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen der intensiv blau gefärbten Lösung mit Wasser vor sich. Die Säure löst sich ohne Veränderungen in Alkalien. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in der Hitze spaltet sich Kohlensäure ab unter Bildung von Diphenylenketon. Beim Erhitzen des Natriumsalzes auf 120° oder beim Erhitzen mit überschüssiger Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 190° entsteht Fluorenalkohol, $\underline{C_6H_4 - CHOHC_6H_4}$.

Beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und amorphem Phosphor im Rohr auf 140° entsteht Diphenylenessigsäure. Chlor reagirt noch nicht bei 100° auf die Glycolsäure; durch Erhitzen mit Perchlorantimon auf 110—130° entsteht indessen reichlich Chlorwasserstoff unter Bildung von Perchlordiphenyl. Durch Brom bildet sich in der Kälte Dibromdiphenylenglycolsäure.

Alkalisalze sind in Wasser äussert leicht löslich; die der alkalischen Erden sind schwerer und die der schweren Metalle fast unlöslilch in Wasser.

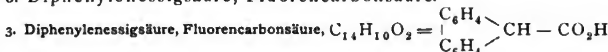
Calciumsalz, $(C_{14}H_6O_3)Ca + 2H_2O$. Durch Kochen der Säure mit Kalkmilch. Farblose Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich.

Aethyläther, $C_{14}H_9O_3C_2H_5$, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Glycolsäure. Kleine, harte Prismen. Schmp. 92°.

Dibromdiphenylenglycolsäure, $C_{14}H_8Br_2O_3$ (2). Zur Darstellung lässt man auf in Wasser suspendirte Diphenylenglycolsäure in der Kälte unter häufigem Umschütteln Brom einwirken. Kleine, verworrene Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 225°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in Wasser.

Aethyläther. Wird erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure. Kleine, glänzende Prismen (aus Aether). Schmp. 150—151°.

3. Diphenylenessigsäure, Fluorencarbonsäure.



(2), entsteht beim Erhitzen von Diphenylenglycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und amorphem Phosphor im Rohr auf 140°. Kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 220—222°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol. Bei längerem Erhitzen über dem Schmelzpunkt sowie beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure Fluoren.

Alkalisalze leicht löslich in Wasser.

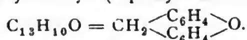
Silbersalz, $C_{14}H_9O_2Ag$, weisser, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethyläther. Durch Einleiten von Salzsäure in die kochende alkoholische Lösung der Säure. Kleine, harte Krystalle. Schmp. 165°. W. HINRICHSEN.

Anhang II. zu Phenanthren.

Xanthongruppe*).

o-Methylendiphenylenoxyd (Diphenylenmethanoxyd),



Entsteht in geringer Menge beim Destilliren von Euxanthon über Zinkstaub (3, 5); beim Erhitzen von Phenol (2 Thl.) mit Aluminiumchlorid (1 Thl.), neben

*) 1) C. GRÄBE, Ann. 254, pag. 265. 2) A. G. PERKIN, Chem. Soc. Journ. 43, pag. 189. 3) M. SALZMANN u. H. WICHELHAUS, Ber. 1877, pag. 1397. 4) R. RICHTER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 28, pag. 273. 5) C. GRÄBE u. R. EBRARD, Ber. 1882, pag. 1675. 6) C. GRÄBE, Ber. 1883, pag. 862. 7) V. MERZ u. W. WEITH, Ber. 1881, pag. 189. 8) H. v. NIEDERHÄUSERN, Ber. 1882, pag. 1123. 9) C. ARBENZ, Ann. 257, pag. 76. 10) KOLBE u. LAUTEMANN, Ann. 115, pag. 197. 11) BEHR u. VAN DORP, Ber. 1874, pag. 398. 12) A. KLEPL, Journ. f. prakt. Chem. (2) 28, pag. 217. 13) G. GOLDSCHMIEDT, Monatsh. 1883, pag. 123. 14) R. SEIFERT, Journ. f. prakt. Chem. (2) 31, pag. 478. 15) W. H. PERKIN, Ber. 1883, pag. 339. 16) G. GOLDSCHMIEDT, Monatsh. 1883, pag. 127. 17) C. GRÄBE, Ber. 1888, pag. 501. 18) E. SPIEGLER, Ber. 1884, pag. 807. 19) MICHAEL, Am. chem. Journ. 5, pag. 91. 20) C. GRÄBE u. A. FEER, Ber 1886, pag. 2607. 21) E. PHOMINA, Ann. 257, pag. 87.

Benzol und Diphenyläther (7); beim Destilliren gleicher Moleküle Natriumphenylat und Natriummetaphosphat neben Phenol und Diphenyläther (7). Ferner bildet es sich beim Erhitzen von 2 Thln. Phenol und 1 Thl. Kresol mit Aluminiumchlorid (6), beim Destilliren von Diphenylenketonoxyd über glühenden Zinkstaub; bei der Reduktion von Diphenylenketonoxyd mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 160° (4, 1); und bei der Destillation von 3-Oxyxanthon über Zinkstaub (1).

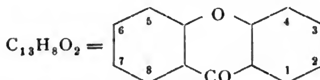
Krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättchen; Schmp. 100·5°; Siedep. 300 bis 301°, corrg. 315°. In Alkohol, Eisessig und Ligroin ist es in der Kälte spärlich, in der Wärme reichlich löslich. Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz. Jodwasserstoffsäure wirkt bei 180—190° nicht ein. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung oder mit Salpetersäure entsteht Diphenylenketonoxyd, Xanthon, $CO\begin{smallmatrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{smallmatrix}O$.

Brom wirkt auf das in Wasser suspendirte Methylendiphenylenoxyd ein unter Bildung eines Hexabromderivates, citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol), welche sich bei 220—230° schwärzen, bei 280° noch nicht schmelzen, und eines

Heptabromderivates. Hellgelbe, schiefe Prismen (aus Chloroform), welche bei 130° dunkel werden und bei 136° schmelzen. Löslich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, wenig in Alkohol, nicht in Wasser (3). — Bei der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung bildet sich ein bei 135—139° schmelzendes, aus Alkohol in gelblichen Prismen krystallisirendes Derivat und ein zweites Produkt vom Schmp. 178—180°. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol) (4).

Lässt man Phosphorpentachlorid auf die Lösung von Methylendiphenylenoxyd in Phosphoroxychlorid einwirken und zersetzt das zunächst entstandene Chlorid mit Eiswasser, so entsteht eine Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O \cdot PO(OH)_2$ (4). — Feine, glänzende, concentrisch geordnete Nadeln, die bei 255—260° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol leicht, in Aether und in Wasser schwer löslich. Reagirt stark sauer. Verdünnte Salpetersäure spaltet sehr leicht in Phosphorsäure und Diphenylenketonoxyd; rothe rauchende Salpetersäure macht selbst bei 150° nur wenig Phosphorsäure frei. Rauchende Salzsäure wirkt auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht ein. — $(NH_4)_2 \cdot C_{13}H_9O \cdot PO_3$. Breite concentrische Nadeln. — $Ag_2 \cdot C_{13}H_9O \cdot PO_3$. Fällt als voluminöser weisser Niederschlag.

Xanthon (Diphenylenketonoxyd, Carbonyldiphenylenoxyd, o-Benzophenonoxyd),



Es wurde zuerst von Kolbe und Lautemann (1860) bei der Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxychlorid erhalten und als lasylsaures Phenyloxyd beschrieben (10). 1874 entdeckten gleichzeitig Behr und van Dorp und C. Graebe seine Entstehung beim Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd (11, 1). Es bildet sich durch Oxydation von o-Methylendiphenylenoxyd mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure und Eisessig (3, 7). Ferner entsteht es (4) beim Destilliren von neutralem salicylsaurem Natron mit Phosphorsäurephenyläther;

22) A. Bistrzycki u. St. v. Kostanecki, Ber. 1885, pag. 1983. 23) L. v. Dobrzycki, Journ. f. prakt. Chem. 36, pag. 397. 24) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 33, pag. 190. 25) Stenhouse, Ann. 51, pag. 423. 26) Laurent, Jahresb. d. Chem. 1849, pag. 457. 27) A. Baeyer, Ann. 155, pag. 257. 28) St. v. Kostanecki, Ber. 1886, pag. 2918. 29) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 37, pag. 392. 30) Thierfelder, Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, pag. 391. 31) K. Buchka, Ann. 209, pag. 270.

von neutralem meta- und auch para-oxybenzoësaurem Natron mit Triphenylphosphat; bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureäther-Kalium; durch Destillation von neutralem und basisch salicylsaurem Natron mit Phosphorsäureanhydrid; durch trockne Destillation von reiner Salicylsäure (s. auch 12); beim Erhitzen von o-chlorbenzoësaurem Natron; bei der Reaction von o-Chlorbenzoylchlorid auf basisch salicylsaures Natron; aus o-phenylbenzoësaurem Natron und Phosphoroxychlorid (4). Weiter bildet es sich bei der Destillation der durch Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 240° erhaltenen Trisalicylosalicylsäure, $C_{28}H_{18}O_9$ (13), durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (15); beim Kochen von Phenylsalicylat unter Rückfluss, wobei dasselbe quantitativ in Phenol, Kohlensäure und Xanthon zerfällt (14); bei der Destillation von p-oxybenzoësaurem Kalk (16); bei längerem Stehenlassen von Phenylsalicylsäure, $C_6H_4(OC_6H_5)CO_2H$, mit conc. Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen (17).

Zur Darstellung kocht man 100 Grm. Salicylsäure mit 100 Grm. Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden am Rückflusskühler und destillirt ab. Das krystallinische Destillat wird mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute ca. 60 ꝟ der Theorie (15, 1). — Oder man erhitzt Phenylsalicylat (Salol) in einem Fractionirkolben mit langem Halse derart zum schwachen Sieden, dass das durch die Zersetzung gebildete Phenol fortwährend langsam abdestillirt. Die seitliche Röhre des Fractionirgefässes muss weit sein und das obere Ende des Kolbens darf nicht hermetisch verschlossen werden, weil das überdestillirende Phenol leicht fest wird und die Abflussröhre verstopft. Bei Anwendung von 100 Grm. Salol dauert das Erhitzen 6—7 Stunden. Sobald die theoretische Menge Phenol (in diesem Falle 35—40 Grm.) übergegangen ist, wird der im Kolben befindliche Rückstand destillirt. Durch Behandlung des Destillates mit Natronlauge wird anhängendes Phenol entfernt; von andern Beimengungen reinigt man das Produkt durch Ausziehen mit Alkohol (1).

Lange, concentrisch gruppirte, weisse, glänzende Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 173—174° (4). Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Sublimirt in Nadeln. In Aether wenig löslich, ebenso in Ligroin. Siedender Alkohol löst 8·5 ꝟ, in der Kälte 0·7 ꝟ (7, 4). Löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelb- bis gelbgrüner Farbe und hellblauer Fluorescenz (5). Mit Wasserdampf flüchtig.

Es reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (18). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie bei der Destillation über glühenden Zinkstaub entsteht Methylendiphenyloxyd (4). 3 proc. Natriumamalgam liefert bei der Einwirkung auf die Lösung des Xanthons in 45 proc. Alkohol ein aus Chloroform in glänzenden Nadeln vom Schmp. 200° krystallisirendes Produkt $C_{26}H_{18}O_3$, welches eine Verbindung von 1 Mol. Diphenylenketonoxyd mit 1 Mol. Methylendiphenylenoxyd zu sein scheint. In Alkohol und Benzol ist es wenig, in Aether sehr schwer, in Chloroform leicht löslich. Essigsäureanhydrid spaltet bei 170° in die beiden Componenten. Chromsäure oxydirt zum ursprünglichen Ketonoxyd.

Mit Kaliumpermanganat, leichter mit Chromsäure, tritt vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser ein (4). Beim Schmelzen mit Kali bildet sich zunächst Dioxydiphenylketon, Dioxybenzophenon, $CO\langle{}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH}$; dann bei weiterer Einwirkung Phenol und Salicylsäure (4, 20).

(3-?) Monobromxanthon, $C_{13}H_7BrO_2$, entsteht neben Dibromderivat beim Zusammenreiben von Diphenylenketonoxyd mit Brom unter Wasser (1). — Sublimirt in Nadeln; Schmp. 125—129°. Unzersetzt destillirbar.

3-6-Dibromxanthon, $C_{13}H_6Br_2O_2$. Durch Zusammenreiben von Xanthon (Diphenylenketonoxyd) mit Brom unter Wasser, besser durch 3- bis 4stündiges

Erhitzen desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom auf 180° (1, 2). Synthetisch dargestellt aus Bromoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(\overset{2}{O}H)(\overset{5}{Br})$, durch mehrstündiges Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid und darauf folgende Destillation (1). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln; Schmp. 212—212.5°. Sublimirt in Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, mässig in siedendem Eisessig, leicht löslich in Benzol und Ligroin. Alkoholisches Kali wirkt beim Kochen nicht ein; beim Schmelzen mit Kali wurde kein Isoeuxanthon erhalten.

Tribromxanthon, $C_{13}H_5Br_3O_2$, bildet sich beim Erhitzen von Tribromphenylsalicylsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° (9). — Krystallisirt und sublimirt in Nadeln; Schmp. 197°. Reichlich löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, wenig in Alkohol und Aether. In Alkalien unlöslich. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Xanthondisulfosäure, $C_{13}H_6(SO_3H)_2$. Entsteht beim Erwärmen von Xanthon mit rauchender Schwefelsäure (5, 2). — Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba \cdot C_{13}H_6(SO_3)_2 + H_2O$. Nädelchen, bei 160° wasserfrei. In kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem mässig löslich.

α-Dinitroxanthon, $C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. Beim Behandeln von Diphenylenketonoxyd mit rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemisch gleicher Theile Salpetersäure (spec. Gew. 1·45) und concentrirter Schwefelsäure entstehen gleichzeitig zwei Dinitroderivate. Das als α-Dinitroxanthon bezeichnete wird aus den zum Isoliren des β-Derivates benutzten Benzol-Mutterlaugen erhalten. Es bildet sich ausschliesslich, wenn man Xanthon in rauchender Salpetersäure löst und mehrere Tage stehen lässt (1, 3, 4). — Gelbe Nadeln aus Benzol; Schmp. 190°.

β-Dinitroxanthon, (2-4-, 2-5-, oder 2-7-Derivat), scheidet sich beim Umkrystallisiren des rohen Nitrirungsproduktes aus Alkohol oder Benzol zuerst aus. Es entsteht ferner bei der Einwirkung rother rauchender Salpetersäure auf Methylendiphenylenoxyd (3, 4) und beim Erhitzen von Dinitrophenylsalicylsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 150°(9). — Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, seideglänzenden Nadeln; aus Benzol in durchsichtigen Blättchen; Schmp. 260°. Sublimirt in Nadeln. In heissem Alkohol sehr wenig, in siedendem Benzol und Chloroform leicht löslich (2).

α-Diamidoxanthon, $C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$. Aus α-Dinitroxanthon, Schmp. 190°, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (1). — Lange, gelbe Nadeln, aus Alkohol. Schmp. 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure und darauf folgendem Erhitzen der wässrigen Lösung auf 100° entsteht ein Körper von der Zusammensetzung des Euxanthons. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230—260° eliminirt den Stickstoff unter Bildung eines als α-Oxyxanthon bezeichneten Produktes.

Das Chlorhydrat des α-Diamidoxanthons, $C_{13}H_6O_2(NH_2)_2 2HCl$, bildet eine in Wasser sehr lösliche, hellgelbe, krystallinische Substanz. — Acetylderivat. Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 233°.

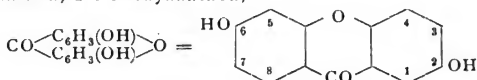
β-Diamidoxanthon. Durch Reduction von β-Dinitroxanthon mit Zinn und Salzsäure (6, 2). — Es krystallisirt aus 45proc. Alkohol in rubinrothen prismatischen Nadeln; aus Benzol in orangefarbenen flachen Nadeln.

α-Oxyxanthon, $C_{13}H_8O_3$. Entsteht beim Erhitzen von α-Diamidoxanthon mit verdünnter Salzsäure auf 230—260° (1). — Sublimirt in hellgelben Nadeln; Schmp. 229°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Meta- (3-) Oxyanthon (Salicylsäureresorcinäther), $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3 \cdot OH$. Entsteht durch zweistündiges Erhitzen von 20 Grm. Salicylsäure mit 20 Grm. Resorcin und 15 Grm. Chlorzink auf 160—170° (19), sowie beim Erwärmen von 6 Grm. Salicylsäure mit 5 Grm. Resorcylsäure, $C_6H_3(C\overset{1}{O}_2H)(\overset{2}{O}H)(\overset{4}{O}H)$, unter Rückfluss und darauf folgende Destillation (1). — Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln; Schmp. 146—147°. In siedendem Wasser schwer löslich. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin und Salicylsäure. Reagirt nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Destillation über Zinkstaub liefert Methylendiphenylenoxyd. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali entsteht Trioxybenzophenon, Schmp. 133°.

$Na \cdot C_{13}H_7O_3$ (bei 100°). Aus der alkoholischen Lösung durch wässriges Natron. Hellgelbe Nadeln. — $Na \cdot C_{13}H_7O_2 + NaOH$ (bei 100°). Aus der alkoholischen Lösung durch Natriummethylat. Citronengelbe Nadeln. — Acetat, $C_{13}H_7O_3 \cdot C_2H_3O$. Farblose Nadeln, in kaltem Alkohol wenig löslich; Schmp. 167—168° (19, 1).

Euxanthon, 2-6-Dioxyxanthon,



Findet sich im Piuri (Indian Yellow) neben Euxanthinsäure (s. d.). Es entsteht beim Erhitzen von Euxanthinsäure mit 4 proc. Schwefelsäure auf 140°, beim Lösen von Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure, bei der Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung, beim Erhitzen mit Wasser, sowie bei blossem Erhitzen der Euxanthinsäure oder ihrer Salze (25, 24, 30). Synthetisch dargestellt durch 4stündiges Erhitzen von β-Resorcylsäure (5 Grm.) mit Hydrochinoncarbonsäure (6 Grm.) und Essigsäureanhydrid (12 Grm.) und darauf folgende Destillation (1).

Zur Darstellung benutzt man am besten eine geringe Sorte des *Jaune indien* (Piuri). Dasselbe wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand im feuchten Zustande mit kohlensaurem Ammoniak digerirt. Das ungelöst zurückgebliebene Euxanthon wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die in Lösung gegangene Euxanthinsäure wird nach dem Eindampfen mit 5 Thln. conc. Schwefelsäure übergossen und nach etwa 1 stündigem Stehen Wasser hinzugefügt und der Rückstand ausgewaschen. Man erhält so eine zweite Portion, allerdings weniger reines Euxanthon. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Lösen in Alkalilauge und Fällen mit Kohlensäure (bis zur Bildung des sauren Carbonates) lässt es sich weiter reinigen (1).

Glänzende, blassgelbe Nadeln oder Blättchen; Schmp. 236—237° (corr. 240°). Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht ein durch Säuren fällbarer weisser Körper, der sich rasch violett färbt (27). Destillation über erhitzten Zinkstaub liefert o-Methylendiphenylenoxyd, Benzol, Phenol und Diphenyl (3, 5). Es verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (18). Salpetersäure wirkt auf das in Eisessig gelöste Euxanthon unter Bildung eines Mononitroderivates; Salpetersäure allein liefert zuerst Trinitroeuxanthon, dann Trinitroresorcin (Styphninsäure) (24, 1). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Euxanthonsäure (Tetraoxybenzophenon), Hydrochinon und Resorcin (27, 1).

$Mg \cdot C_{13}H_6O_4$. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (5). — Die Dialkyläther entstehen durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. Euxanthon mit 2 Mol. KOH, etwas mehr als 2 Mol. Jodalkyl und dem betreffenden Alkohol auf 100°.

Dimethyläther, $C_{13}H_6O_2(O\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln oder Säulen; Schmp. 130°. Sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich. Unlöslich in kaltem Alkali. Beim Kochen wird er von demselben zersetzt. — Diäthyläther, $C_{13}H_6O_2(O\cdot C_2H_5)_2$. Farblose oder blassgelbe Säulen; Schmp. 126° (5). — Diacetat, $C_{13}H_6O_2(O\cdot C_2H_3O)_2$. Gelbliche Prismen; Schmp. 185°. In Benzol, Alkohol, Chloroform löslich, wenig löslich in Aether, nicht in Wasser (3). — Dibenzoat, $C_{13}H_6O_2(O\cdot C_7H_5O)_2$. Braungelbe Kryställchen (aus siedendem Anilin); Schmp. 214°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol (5).

Dichloreuxanthon, $C_{13}H_6O_4Cl_2$ und Dibromeuxanthon, $C_{13}H_6O_4Br_2$, entstehen aus Dichlor- und Dibromeuxanthinsäure beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (29). — Gelbe Pulver.

Trinitroeuxanthon, $C_{13}H_5O_4(NO_2)_3$. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon in der Kälte (29). Röthlich gelbe Krystalle. Weitere Einwirkung von Salpetersäure führt in Styphninsäure über. Die Salze sind roth gefärbt.

Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11} = C_6H_3(OH)\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3 - O - CH(OH).(CH\cdot OH)_4\cdot CO_2H$(?). Kommt in Form ihres Magnesium- und Calciumsalzes im Piuri oder Indian Yellow, Indischgelb vor. Letzteres ist ein in der Oelmalerei geschätzter gelbei Farbstoff, der in Monghyr, einer Stadt Bengalens, aus dem Harn von Kühen dargestellt wird, welche man mit Mangoblättern füttert. Das Piuri besteht aus kugeligen Massen, die innen schön gelb sind, während die äussere Schicht entweder braun oder schmutzig dunkelgrün gefärbt ist. Der Geruch derselben erinnert an Harn. Die besseren Sorten enthalten viel Euxanthinsäure (bis über 70 %) und wenig oder kein Euxanthon, während bei den geringeren Marken der Gehalt an Euxanthinsäure fällt (bis 33 %), und Euxanthon sich in grösserer Menge (ebenfalls bis 33 %) vorfindet (24—27, 1). — Euxanthinsäure bildet sich ferner in geringer Menge beim Durchgange von Euxanthon durch den thierischen Organismus (28).

Zur Darstellung verwendet man am besten eine gute Sorte des rohen Indischgelb. Dasselbe wird zunächst mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und dann der feuchte Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Aus der abfiltrirten Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure die Euxanthinsäure in krystallinischem Zustande und von rein hellgelber Farbe erhalten. Bei Verwendung geringerer Sorten erhält man die Euxanthinsäure bräunlich gefärbt und ist dieselbe nur schwer vollständig zu reinigen (1).

Glänzende, hellgelbe Nadeln oder Blättchen, die bei der Krystallisation aus Wasser 3 Mol. H_2O enthalten, aus Alkohol sich mit 1 Mol. H_2O abscheiden. In kaltem Wasser wenig, in siedendem mehr, in heissem Alkohol und Aether reichlich löslich. Bei 130° wasserfrei; Schmp. 156—158°, gleich darauf tritt Zersetzung ein unter Bildung von Euxanthon, Kohlensäure und Wasser. Beim Erhitzen mit 3proc. Schwefelsäure auf 140° entstehen Euxanthon und Glykuronsäure. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt, wohl aber nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Mit Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht Euxanthon. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wird Euxanthon und Glykuronsulfonsäure gebildet. Chlor, Brom und Salpetersäure in der Kälte wirken substituirend; in der Hitze erzeugt Salpetersäure Trinitroresorcin.

$K\cdot C_{19}H_{17}O_{11}$ (bei 120°). Gelbe Schuppen, aus Säure und $KHCO_3$. — Mit alkoholischem Kali entsteht in alkoholischer Lösung ein mehr als 2 At. K enthaltendes Salz. — Ammoniaksalz. Hellgelbe, glänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich. — Ag-Salz. Gelatinöser Niederschlag. — $Mg\cdot C_{19}H_{16}O_{11} + 5H_2O$ (lufttrocken). Bildet die Hauptmenge des Piuri. Aus ammoniakalischer Lösung durch Magnesiamixtur. Gelbe mikroskopische Nadeln, in siedendem Wasser fast unlöslich. — $Pb\cdot(C_{19}H_{17}O_{11})_2$. Gelber Niederschlag (24, 25, 1).

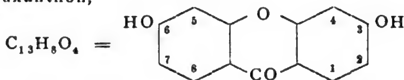
Dichloreuxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{11}Cl_2$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), in Wasser unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure bildet Dichloreuxanthon. Die Salze sind gallertartig.

Dibromeuxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{11}Br_2$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Dibromeuxanthon. Salze gallertartig.

Nitroeuxanthinsäure, $C_{19}H_{17}O_{11}NO_2$, hellgelbe, mikroskopische Blättchen. Salze meist gallertartig, verpuffen beim Erhitzen schwach (29).

3-6-Isoeuxanthon,

$C_{13}H_8O_4$ =



Bildet sich beim Erhitzen von β-Resorcylsäure (1 Thl) mit Essigsäureanhydrid (1 Thl.) am Rückflusskühler und darauf folgende Destillation (22, 1). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nädelchen; sublimirt in langen Nadeln; Schmp. 245—246°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, wässrigen Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung graugrün. Natriumamalgam und Wasser lösen es mit blutrother Farbe. Salzsäure scheidet daraus bräunliche Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit röthlichgelber, in Alkohol mit hellgelber Farbe lösen. Schmelzen mit Kali liefert eine Isoeuxanthonsäure, die beim Schmelzen (200°) wieder in Isoeuxanthon übergeht. —

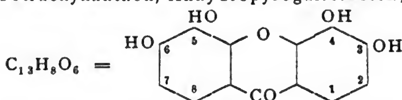
Diacetylisoeuxanthon, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Farblose, undeutlich krystallisirte Verbindung; Schmp. 124—130°.

β-Isoeuxanthon, (2-4-, 2-5-, oder 2-7-). Aus β-Diamidoxanthon durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 220—260° (6, 1). — Krystallisirt aus Alkohol und Aether, in denen es leicht löslich, in gelben Nadeln. Sublimirbar; Schmp. höher als 330°. In Alkali mit gelber Parbe löslich.

Diacetyl-β-Isoeuxanthon, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 175°.

3-4-5-6-Tetraoxyxanthon, Anhydropyrogallolketon,

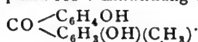
$C_{13}H_8O_6$ =



Entsteht durch Schmelzen von Gallëin mit Kali: $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O + H_2 = C_{13}H_8O_6 + C_6H_5 \cdot CO_2H$ (31). — Hellbraunes, krystallinisches Pulver. In heissem Wasser schwer, in kaltem fast nicht löslich. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Cloroform. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Sehr beständig gegen schmelzendes Kali und PCl_5. In Natronlauge löst es sich mit gelbbrauner Farbe. Durch Natriumamalgam wird es in essigsaurer Lösung reducirt.

Tetraacetylderiat, $C_{13}H_4O_2(OC_2H_3O)_4$. Krystallisirt aus Benzol in kleinen farblosen Würfeln; Schmp. 237°.

2-Methylxanthon (Toluylenphenylenketonoxyd), $C_6H_4 <^{O}_{CO}> C_6H_3 \cdot CH_3$. Entsteht durch Erhitzen von Salicylsäure-β-Kresyläther (20, 21). — Schmelzpunkt 105°. Einwirkung von alkoholischem Kali führt zu Dioxymethylbenzophenon,


$CO <^{C_6H_4OH}_{C_6H_3(OH)(CH_3)}$.

2-7-Dimethylxanthon, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{O}_{CO}> C_6H_3 \cdot CH_3$. Bildet sich aus Parahomosalicylsäure, $C_6H_3(\overset{1}{CO_2H})(\overset{2}{OH})(\overset{5}{CH_3})$, beim Destilliren mit Essigsäureanhydrid (22). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 143°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt bläulich-grüne Fluorescenz.

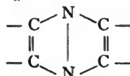
2-Isobutylxanthon, $C_6H_4 <^{O}_{CO}> C_6H_3 \cdot C_4H_9$. Aus p-Isobutylsalicylsäurephenylester, $C_6H_3(\overset{1}{C_4H_9})(\overset{4}{OH})(\overset{3}{COO} \cdot C_6H_5)$, durch mehrtägiges Erhitzen am Rückflusskühler und zeitweiliges Abdestilliren des gebildeten Phenols (23). — Krystallisirt aus Methylalkohol in kleinen glänzenden Krystallen vom Schmp. 158°. Siedep. oberhalb 360°.

α-Phenonaphtoxanthon, $C_6H_4 <^{O}_{CO}> C_{10}H_6$. Bildet sich bei längerem Erhitzen von Salicylsäure-α-naphtoläther, analog der Darstellungsweise des Xanthons aus Salol (20, 21). — Farblose Krystalle; Schmp. 155°. In kaltem Alkohol wenig, in heissem besser, in heissem Toluol sehr leicht löslich. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Bildet mit Pikrinsäure eine gelbrothe Verbindung. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht viel Naphtalin und α-Phenylennaphtylenmethanoxyd, $C_6H_4 <^{O}_{CH_2}> C_{10}H_6$, Schmp. 174—175° (noch nicht ganz rein). Erhitzen mit Jodwasserstoff liefert neben einem hoch destillirenden, noch Sauerstoff enthaltenden Körper reichliche Mengen von Naphtalinhydrüren. Bei der Einwirkung von Kali entsteht o-α-Dioxyphenylnaphtylketon, $CO <^{C_6H_4 \cdot OH\ (o\text{-})}_{C_{10}H_6 \cdot OH\ (\alpha\text{-})}$, Schmp. 103—106°.

β-Phenonaphtoxanthon, $C_6H_4 <^{O}_{CO}> C_{10}H_6$. Ensteht durch Erhitzen von Salicylsäure-β-Naphtoläther, wobei unter Kohlensäureentwicklung Phenol und β-Naphtol langsam abdestilliren (20, 21). — Nadeln; Schmp. 140°. Bei der Reduction mittelst glühenden Zinkstaubs bildet sich β-Phenylennaphtylenmethanoxyd, $C_6H_4 <^{O}_{CH_2}> C_{10}H_6$; hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), welche gegen 80° schmelzen. Jodwasserstoff und Phosphor verwandeln β-Phenonaphtoxanthon bei 150° theilweise in wasserstoffreichere Körper; daneben entstehen Naphtalinhydrüre. Bei der Oxydation entsteht wesentlich β-Naphtol neben einer geringen Menge einer neuen Säure. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wie auch beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht glatt o-β-Dioxyphenylnaphtylketon, $CO <^{C_6H_4 \cdot OH\ (o\text{-})}_{C_{10}H_6 \cdot OH\ (\beta\text{-})}$, Schmp. 168—169°.

BAURATH.

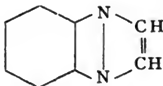
Phenazin.*) Das Phenazin ist der einfachste rein aromatische Repräsentant einer Körpergruppe, welche einen sechsgliedrigen, von zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen gebildeten Ring von nachstehender Constitution enthalten:



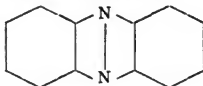
*) 1) CLAUS, Ann. 168, pag. 1; Ber. 6, pag. 725; ibid. 8, pag. 37. 2) RIS, Ber. 19, pag. 2206. 3) BERNTHSEN, Ber. 19, pag. 3256. 4) NIETZKI und ERNST, Ber. 23, pag. 1852. 5) MERZ und RIS, Ber. 19, pag. 725. 6) BERNTHSEN und SCHWEITZER, Ann. 236, pag. 346.

Die einfachsten Körper dieser Gruppe, welche diesen Ring frei und nur an Alkylreste oder Wasserstoffatome gebunden enthalten, werden Ketine genannt.

Gehören zwei Kohlenstoffatome einem Benzolring an, während die andern beiden frei oder an offene Seitenketten gebunden sind, so bezeichnet man die Verbindungen mit dem Namen »Chinoxaline«. Das einfachste Chinoxalin entspricht der Formel:



Steht jedoch der stickstoffhaltige Ring zwischen zwei Benzolkernen, so dass seine vier Kohlenstoffatome diesen angehören, so entstehen die Azine, deren einfachster Repräsentant das Phenazin:



ist.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Kategorien liegt somit eigentlich nicht vor und die ihnen angehörenden Körper zeigen noch in ihrem ganzen Verhalten viel Aehnlichkeit. Ein Charakterunterschied ist nur insofern vorhanden, als bei den Azinen die Reactionen der aromatischen Verbindungen mehr zu Tage treten als bei den anderen Körpern.

Der Azinring besitzt eine grosse Beständigkeit, scheint aber dem Pyridinring in dieser Hinsicht erheblich nachzustehen.

Die einfachen Azine sind nur sehr schwache Basen und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Derivaten des Pyridins, eine Thatsache, die einigermaassen auffallend ist, wenn man in Betracht zieht, dass Letztere nur ein, Erstere zwei tertiär gebundene Stickstoffatome enthalten. Ihre Salze besitzen, wie die freien Körper, durchweg charakteristische Färbungen, sind aber, wenn der Basencharakter nicht durch Amidogruppen verstärkt ist, sehr zersetzlich und werden schon durch Wasser zerlegt.

Von den Azokörpern unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung die Azine durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen.





7) WITT, Ber. 20, pag. 573. 8) NIETZKI und OTTO, Ber. 21, pag. 1598. 9) ZÄRTLING, Ber. 23, pag. 175. 10) WITT u. BRUNNER, Ber. 20, pag. 2661. 11) HINSBERG, Ann. 237, pag. 343. 12) WITT, Ber. 20, pag. 577. 13) LAURENT, Ann. 54, pag. 384. 14) DOER, Ber. 3, pag. 291; 10, pag. 772. 15) KLOBUKOWSKY, Ber. 10, pag. 573. 16) NIETZKI u. GOLL, Ber. 18, pag. 298. 17) WITT, Ber. 19, pag. 2795. 18) LIEBERMANN u. WITT, Ber. 20, pag. 2442. 19) LAWSON, Ber. 18, pag. 2426. 20) WITT, Ber. 19, pag. 1719. 21) WITT, Ber. 19, pag. 444. 22) WITT, Ber. 19, pag. 914. 23) FISCHER u. HEPP, Ber. 23, pag. 841. 24) WITT, Ber. 19, pag. 2719. 25) FISCHER u. HEPP, Ber. 22, pag. 355. 26) BERNTHSEN, Ann. 236, pag. 332. 27) NIETZKI u. OTTO, Ber. 21, pag. 1591. 28) WITT, Ber. 19, pag. 444. 29) WITT, Ber. 21, pag. 719. 30) GRIESS, Ber. 5, pag. 202. 31) FISCHER u. HEPP, Ber. 22, pag. 356. 32) KEHRMANN, Ber. 22, pag. 1983. 33) MÜLLER, Ber. 22, pag. 856. 34) NIETZKI u. MÜLLER, Ber. 22, pag. 447. 35) NIETZKI, Ber. 19, pag. 3017. 36) WITT, Ber. 20, pag. 1183. 37) NIETZKI u. OTTO, Ber. 21, pag. 1598 u. 1736. 38) WITT, Ber. 21, pag. 1598. 39) WITT, Ber. 19, pag. 3121. 40) WITT, Ber. 21, pag. 1598. 41) NIETZKI, Ber. 19, pag. 3017.

Beide Körperklassen zeigen in ihrem Charakter eine gewisse Aehnlichkeit, und man hat desshalb einzelne Körper aus der Klasse der Azine lange Zeit für Azokörper gehalten.

Die Azine sind meistens wie die Azokörper unzersetzt flüchtig, von gelber Farbe, und geben ähnlich wie diese mit concentrirten Säuren charakteristische Färbungen.

Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch in ihrem Verhalten gegen reducirende Mittel. Während die Azokörper, namentlich die substituirten, durch Reduction leicht gespalten werden, gehen die Azine in beständige Hydrokörper über, welche durch weiteren Einfluss reducirender Agentien nur schwierig angegriffen werden.

Wie die Azokörper sind die Azine ausgeprägte Chromogene und ihr Farbstoffcharakter kommt namentlich durch den Eintritt basischer Gruppen zur Entwicklung.

Während jedoch die einfacheren amidirten Azokörper durchweg eine gelbe, bei Vermehrung der Amidogruppen eine braune Farbe zeigen, wird die Färbung der Azine durch Eintritt dieser Gruppen nach Roth hin modificirt.

Gegen concentrirte Säuren zeigen die Azine meist sehr charakteristische Reactionen. Je nach der Concentration der Säure macht sich die Basicität einer oder beider Stickstoffatome geltend und die entstehenden Salze zeigen oft ganz verschiedene Färbungen. Noch ausgeprägter als bei den einfachen ist dieses bei den amidirten und hydroxylirten Azinen, den Eurhodinen und Eurhodolen.

Amidirte Azine, namentlich die symmetrischen Diamidoderivate, sind meistens gut charakteristische Farbstoffe. Sie bilden fast stets nur mit einem Säuremolekül beständige Salze, während die mehrsäurigen bereits durch Wasser zerlegt werden. Die Färbung des einsäurigen Salzes repräsentirt hier die Nüance, mit welcher sich der Farbstoff auf der Faser fixirt. Dieselbe ist bei den einfacheren Körpern fast stets die rothe, während die mehrsäurigen Salze meist blau oder grün gefärbt sind.

Das symmetrische Diamidophenazin löst sich z. B. in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau in Roth, die Farbe des einsäurigen Salses, umschlägt.

Durch Eintritt von Hydroxylen kann der basische Charakter der Azingruppe ganz aufgehoben werden, und die entstehenden Körper erhalten phenolartige Eigenschaften.

Die Bildung der Azine und ihrer Derivate ist eine sehr mannigfaltige. Ihre einfachste und theoretisch interessanteste Entstehungsweise ist wohl diejenige aus aromatischen Orthodiketonen und Orthodiaminen, welche der Bildung der Chinoxaline durchaus analog ist.

Auch hier treten, wie bei der Chinoxalinbildung, die Ketonsauerstoffatome mit dem Wasserstoff der Amidogruppen als Wasser aus.

Phenazin (Diphenazin).

Das Phenazin, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}N\\|\\N\end{array}\right\rangle C_6H_4$, wurde zuerst von Claus und Rasenak (1) durch Destillation von Meta- oder Paraazobenzoësäure mit überschüssigem Kalk dargestellt und mit dem Namen Azophenylen belegt.

Später erhielten es Merz und Ris (2) durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Orthophenylendiamin bei Gegenwart von Chlorzink. Der Name Phenazin rührt

von MERZ her. Nach BERNTHSEN (3) entsteht es beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren, ferner durch Entamidirung des Diamidophenazins (4).

Das Phenazin bildet lange, hell gelbe, zum grössten Theil unzersetzt sublimirbare Nadeln, welche bei 171° schmelzen. Es siedet bei 360°, löst sich in ca. 50 Thln. kaltem Alkohol, viel leichter in heissem, schwieriger in Benzol und Aether, kaum in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht.

Das Phenazin ist eine schwache Base, dessen Salze schwer durch Wasser zersetzt werden.

Mit Chlor bildet es ein eigenthümliches Additionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2Cl_2$ (1). Dasselbe bildet rothe Krystalle, welche sich in feuchter Luft unter Chlorentwicklung gelb färben.

Chlorhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl$ (1). Entsteht durch Auflösen von Phenazin in kochender Salzsäure. Grosse rhombische Tafeln. Durch heisses Wasser zersetzbar. Von Metalldoppelverbindungen wurden dargestellt: $C_{12}H_8N_2HCl \cdot 2HgCl_2$. $(C_{12}H_8N_2HCl)_2PtCl_4$. $C_{12}H_8N_2HClAuCl_3$. $C_{12}H_8N_2 \cdot HgNO_3$. $C_{12}H_8N_2AgNO_3$; ferner das Bromid $C_{12}H_8N_2HBr$ und das Jodid $C_{12}H_8N_2HJ$.

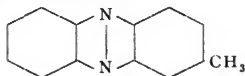
Pikrat, $C_{12}H_8N_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet lange, hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Dichlorphenazin, $C_{12}H_6Cl_2N_2$ (1), entsteht durch Erhitzen von Phenazin mit Phosphorpentachlorid.

Nitrophenazin, $C_{12}H_7(NO_2)N_2$, wird durch Kochen des Phenazins mit Salpeterschwefelsäure erhalten. Gelbgrüne, bei 208—210° schmelzende Nadeln.

Hydrophenazin, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>C_6H_4$ (1), entsteht am leichtesten bei der Behandlung von Phenazin mit alkoholischem Schwefelammonium. Farblose, rhombische Blättchen, welche sich nicht in Wasser und Benzol, schwierig in kaltem Alkohol lösen. In alkoholischer Lösung oxydirt es sich namentlich beim Kochen leicht zu Phenazin. In viel concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe in Grün über. Dabei entsteht nach CLAUS eine Base von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4$ (1).

Toluphenazin (Methylphenazin),



Dieser Körper wurde zuerst nach MERZ und RIS (5) durch Erhitzen von o-Diamidotoluol, $(\overset{1}{C}H_3:\overset{3}{N}H_2:\overset{4}{N}H_2)$, mit Brenzcatechin bei Gegenwart von Chlorzink erhalten. BERNTHSEN (6) und SCHWEITZER stellten es durch Entamidiren des einfachsten Toluylenroths (Diamido-Toluphenazin) dar. Gelbe, unzersetzt sublimirbare Nadeln vom Schmp. 117°, wenig löslich in heissem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es blutroth. Die Lösung färbt sich beim Verdünnen gelb.

Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Form von hellgelben Blättchen aus, verliert beim Umkrystallisiren aus Weingeist 3 Mol. H_2O und wird bei 100—120° wasserfrei.

Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt aus heissem Benzol in gelben, kugligen Aggregaten, welche bei 168° schmelzen (5).

Naphtophenazin, $C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}>C_6H_4$. Dieser Körper bildet sich durch Einwirkung von β-Naphtochinon auf o-Phenylendiamin, durch gemeinschaftliche

Oxydation der letzteren Base mit β-Naphtol, ferner durch Kochen der aus β-Phenylnaphtylamin dargestellten Azofarbstoffe (7) mit verdünnten Säuren, sowie durch Elimination einer Amidogruppe aus dem durch Einwirkung von Chinondichlorimid (8) auf β-Naphtylamin dargestellten Eurhodin (s. weiter unten).

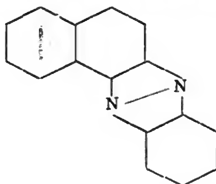
Für die Darstellung des Körpers kuppelt man β-Phenylnaphtylamin mit Diazobenzolsulfosäure zu dem Azokörper:



$$SO_3HC_6H_4-N=N-C_{10}H_6NH-C_6H_5.$$

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieser Körper in Sulfanilsäure und Naphtophenazin gespalten. Naphtophenazin bildet gelbe, bei 142° schmelzende Nadeln, welche gegen 200° unzersetzt sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, und die Salze werden durch Wasser leicht zersetzt. Dieselben treten meistens in zwei, in ihrer Färbung verschiedenen Modificationen auf. Durch Zinnchlorür wird das Naphtophenazin in einen violett gefärbten Hydrokörper umgewandelt.

Die Constitution des Naphtophenazins entspricht der Formel:



Nitronaphtophenazin, $C_{10}H_5NO_2=N_2=C_6H_4$. Entsteht durch Einwirkung von Nitro-β-Naphtochinon auf o-Phenylendiamin. Grünlichgelbe, bei 221° schmelzende Prismen (aus Eisessig), in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich (9).

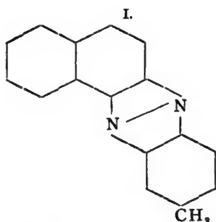
Naphtophenazinsulfosäure (10), $C_{16}H_9N_2HSO_3$. Entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtophenazin. Orangerothe, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche über 290° schmelzen. Krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser und wird bei 120° wasserfrei.

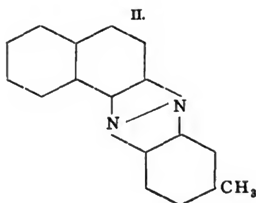
Durch Schmelzen mit Kali wird es in das Oxynaphtophenazin (s. unten) übergeführt.

Durch Destillation mit Cyankalium geht die Sulfosäure in das Cyanid, $C_{16}H_9N_2CN$, über (blassgelbe, bei 236—237° schmelzende Nadeln) (10).

Naphtophenazincarbonsäure, $C_{16}H_9N_2COOH$. Entsteht durch Verseifen des obigen Cyanids mit alkoholischer Kalilauge. Weisse, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln. Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit gelber Farbe. Baryum- und Calciumsalz sind schwer lösliche Niederschläge. Die Säure wird aus den löslichen Salzen gallertartig gefällt. Ihre Lösung in Schwefelsäure ist tiefroth und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb (10).

Naphtotolazin, $C_7H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$. Vom Naphtotolazin existiren zwei isomere Modificationen, welche sich beide vom o-Diamidotoluol, $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}H_2\overset{4}{N}H_2$, und dem Naphtochinon ableiten, je nachdem die eine oder die andere Amidogruppe dieser Base in die α-Stelle des Naphtalinkerns tritt.

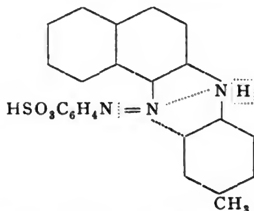




Mit Bezug auf die Stellung der Methylgruppe zur α-Stelle des Naphtalins soll hier I als Meta- II als Paramodification bezeichnet werden.

I. Metaverbindung entsteht neben der Paramodification bei der Einwirkung von β-Naphtochinon auf o-Diamidotoluol (11) (1:3:4), ferner durch Kochen des aus Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtyl-p-Tolylamin dargestellten Azokörpers mit verdünnter Schwefelsäure (12).

Da dem obigen Azokörper auf Grund seiner Bildung nur die Constitutionsformel



zukommen kann und die Bildung der Azine nur in der durch die punktirten Linien angedeuteten Weise vor sich gehen kann, so ergiebt sich für Letzteres die oben mit I. bezeichnete Formel.

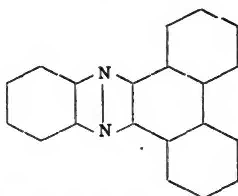
Ein unter dem Namen »Wollschwarz« in den Handel kommender, aus Diazoazobenzoldisulfosäure und p-Tolyl-β-Naphtylamin dargestellter Farbstoff liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise das obige Azin (12).

Dasselbe bildet citronengelbe, bei 169° schmelzende Blättchen, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rother Farbe. Das Sulfat krystallisirt in schimmernden orangegelben Nadeln.

II. Paraverbindung. Entsteht durch gemeinsame Oxydation von o-Diamidotoluol und β-Naphtol mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung, sowie neben der Metamodification, bei der Einwirkung von β-Naphtochinon auf dasselbe Diamidotoluol (12).

Es bildet blass gelbe Nadeln vom Schmp. 179·8°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe und ist sonst dem vorigen, sowie dem Naphtophenazin ähnlich.

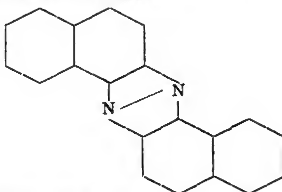
Phenanthrazin, $C_6H_4<{N \atop N}>C_{14}H_8$ (11). Phenanthrenchinon reagirt mit besonderer Leichtigkeit auf Orthodiamine und bildet mit Orthophenylendiamin das Phenanthrazin, welchem die nachstehende Constitutionsformel zugeschrieben werden muss:



Man versetzt eine alkoholische Lösung des Phenylendiamins mit einer warmen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig. Das Phenanthrazin scheidet sich in Form eines voluminösen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlags aus. Es schmilzt bei 217°. Es bildet mit concentrirten Säuren tief roth gefärbte Salze und wird durch Zinnchlorür in ein rothbraunes Reductionsprodukt übergeführt, welches sich in der Luft wieder zu Phenanthrazin oxydirt.

Toluphenanthrazin (11), $C_7H_6\langle N_2 \rangle C_{14}H_8$, entsteht, wie das vorige, durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf o-Diamidotoluol. Schmilzt bei 212—213° und ist in seinen Eigenschaften dem Phenanthrazin sehr ähnlich.

Naphtazin (Dinaphtazin), $C_{10}H_6\langle N_2 \rangle C_{10}H_6$. Das Naphtazin wurde vor fast 50 Jahren von LAURENT (13) durch Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit Kalk dargestellt und unter dem Namen »Naphtase« beschrieben. SCHICHUZKI erhielt dasselbe durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Bleioxyd. DOER (14) und KLOBUKOWSKI (15), welche den Körper durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinkstaub darstellten, hielten ihn für Azonaphtalin, $C_{20}H_{14}N_2$. Der Körper hat lange Zeit in allen Lehrbüchern als Azonaphtalin figurirt, erst nachdem NIETZKI und GOLL (16) das wahre Azonaphtalin darstellten, hat O. N. WITT (17) seine Constitution richtig erkannt und durch die Synthese aus β-Naphtochinon und α-β-(1:2)-Naphtylendiamin bestätigt. Die letztere Darstellung lässt mit Sicherheit auf die nachstehende Constitutionsformel schliessen



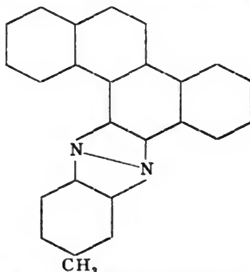
Das Naphtazin bildet gelbe, bei 275° (WITT 278°) schmelzende Nadeln, welche unzersetzt sublimiren und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Ziemlich leicht löst es sich in siedendem Naphtalin, in mit rauchender Salpetersäure versetztem heissem Eisessig, sowie in Anilin und Phenol. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, welche beim mässigen Verdünnen mit Wasser orangeroth wird. Stärkeres Verdünnen fällt den Körper aus. Die basischen Eigenschaften des Naphtazins sind sehr schwache.

Pentabromnaphtazin, $C_{20}H_7N_2Br_5$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Naphtazin bei Gegenwart von etwas Jod.

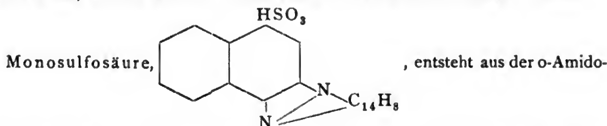
Gelbe, in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln, welche oberhalb 320° schmelzen und theilweise unzersetzt sublimiren.

Chrysotolazin, $C_7H_6N_2C_{18}H_{10}$ (18). Wie das Phenanthrenchinon, so zeigt auch das Chrysenchinon gegen Orthodiamine das Verhalten eines Orthochinons, und reagirt auf dieselben unter Bildung von Azinen. Das Chrysotolazin entsteht, wenn man auf Orthodiamidotoluol Chrysenchinon, am bequemsten in Form seiner Bisulfitverbindung, einwirken lässt. Es bildet kleine, goldschimmernde Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Benzol löslich sind und beim Erhitzen unter theilweiser Verkohlung sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit schwärzlich violetter Farbe, Wasser fällt daraus das freie Azin in Form eines weisslichen Niederschlags.

Da das Chrysen als ein Complex von vier Benzolringen betrachtet werden muss, so kommt dem Chrysotolazin die nachstehende Constitution zu:



Naphtophenanthrazin, $C_{10}H_6N_2C_{14}H_8$ (19), entsteht nach Einwirkung von α¹-β-¹Naphtylendiamin auf Phenanthrenchinon, bildet bei 273° schmelzende gelbe Nadeln, welche sich mit rother Farbe in concentrirter Salzsäure lösen.

Monosulfosäure, 

, entsteht aus der o-Amidonaphthionsäure (durch Kuppelung der Naphtionsäure mit Diazokörpern und Reduction der gebildeten Azofarbstoffe erhalten) und Phenanthrenchinon (20). Die Säure bildet ein in citronengelben Nadeln krystallisirendes Natriumsalz, welches in völlig reinem Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich ist, aber schon durch ganz geringe Mengen von Salzen aus der Lösung gefällt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen in Orangegelb umschlägt.

Chrysonaphtazin, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>C_{18}H_{10}$, entsteht durch Einwirkung der Bisulfitverbindung des Chrysenchinons auf α1-β1-Naphtylendiamin. Es bildet ein mikrokrystallinisches, stark elektrisches, gelbes Pulver. Die Schwefelsäurelösung ist blau violett gefärbt (18).

Oxyazine (Eurhodole).

Oxyazine können entstehen durch Combination von Oxy-Orthochinon, ferner durch Schmelzen der Azinsulfosäuren mit Alkalihydrat, durch Erhitzen der

Eurhodine (Amidoazine) mit Mineralsäuren und durch Zerlegung ihrer Diazoverbindungen mit Wasser.

Die Oxyazine besitzen einerseits den Charakter von Phenolen, andererseits den von sehr schwachen Basen, doch kommt derselbe nur concentrirten Säuren gegenüber zur Geltung.

Oxynaphtotolazin, $C_7H_6N_2 \cdot C_{10}H_5OH$ (21). Entsteht durch Erhitzen des Amidonaphtotolazins mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180°.

Gelbe Krystalle mit rothem Flächenschimmer, welche unzersetzt sublimiren, und in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Anilin und Phenol schwer löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carminrother Farbe. Wasser fällt gelbe Flocken des Sulfats.

Das Eurhodol färbt die thierische Faser orangegelb.

Aethyläther, $C_7H_6N_2C_{10}H_5OC_2H_5$ (22), entsteht durch Erhitzen der Amidonaphtolazine (Eurhodine) mit Amylnitrit und Alkohol. Lange, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 175°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe.

Oxynaphtophenanthrazin (24), $OHC_{10}H_5=N_2=C_{14}H_8$. Entsteht durch Schmelzen der Naphtophenanthrazinsulfosäure (s. oben) mit Kalihydrat. Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln ganz unlöslich, das Chlorhydrat löst sich jedoch in heissem Phenol.

Das freie Eurhodol bildet feine, seideglänzende, gelbe Nadeln. Die Schwefelsäurelösung ist rein blau und färbt sich auf Wasserzusatz carminroth. Das Chlorhydrat bildet zinnoberrothe Krystalle.

Ueber die Azine der Oxychinone vergl. den Art. »Kohlenoxydkalium«, Bd. VI.

Dioxyphenazin, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_2\overset{1:2}{(OH)_2}$. Entsteht durch Erhitzen der benachbarten Diamidophenazine (s. unten) mit Salzsäure unter Druck auf 200°. Rothgelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$. Sulfat, $(C_{12}H_8N_2O_2)_2H_2SO_4$.

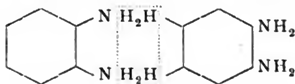
Diacetylderivat, $C_{12}H_6N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Gelbe, bei 230° schmelzende Tafeln von schwach basischen Eigenschaften.

Amidoazine (Eurhodine).

Der Eintritt von Amidogruppen ertheilt, je nach der Anzahl und Stellung, den chromogenen Azinen einen mehr oder weniger ausgesprochenen Farbstoffcharakter, der in den Diamidoderivaten, deren Amidogruppen auf beide Kerne vertheilt sind, sein Maximum erreicht.

Die Bildung der amidirten Azine ist eine sehr mannigfaltige: Man erhielt sie durch Erhitzen der Orthoamidoazokörper mit primären Aminen (Eurhodin), durch Einwirkung von Orthodiketonen auf Polyamine, welche mindestens zwei Amidogruppen in der Orthostellung enthalten, durch Oxydation der amidirten Indamine in der Hitze, und schliesslich durch Oxydation von Orthodiaminen und Polyaminen.

Bei der letzterwähnten Bildung scheint der Stickstoff der Amidogruppen eines Moleküls in die Parastellen zu den Amidogruppen des anderen Moleküls einzugreifen. So geht die Reaction bei dem Orthophenylendiamin entsprechend folgendem Schema vor sich:

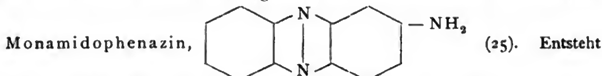


Ist eine dieser Parastellen, oder beide, durch Amidogruppen besetzt. so werden Letztere entfernt. So entsteht z. B. aus Triamidobenzol ein Triamidophenazin, aus Tetramidobenzol ein Tetramidophenazin.

Bei einer Besetzung der Parastellen durch stabile Gruppen (z. B. die Methylgruppe) findet jedoch keine Azinbildung statt.

Bei amidirten Azinen, welche zwei Amidogruppen zu einander in der Orthostellung enthalten, scheint der Farbstoffcharakter im allgemeinen schwächer entwickelt zu sein.

Es wurde zuerst von O. N. Witt nachgewiesen, dass die von ihm entdeckten und mit dem Namen »Eurhodine« belegten Farbstoffe Amidoderivate der Azine sind.

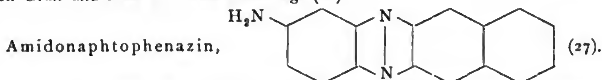
Monamidophenazin,  (25). Entsteht durch Sublimation des o-Diamidophenazins mit Zinkstaub. Lange, rothe, bronceglänzende Nadeln. Schmp. 265°. Die alkoholische Lösung der Base fluorescirt orangeroth. Bildet rothe, beständige Salze, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen roth wird.

Platinsalze, $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, braunrothe, federartig gruppirte Nadeln.

Amidotoluphenazin, $CH_3C_6H_3N_2C_6H_3NH_2$ (26) oder $CH_3C_6H_2N_2C_6H_4$ $\diagdown NH_2$

Entsteht durch Elimination einer Amidogruppe des Diamidotoluphenazins (einfachsten Toluylenroths).

Dimethylderivat, $CH_3C_6H_3N_2C_6H_3N(CH_3)_2$, entsteht durch Entfernen einer Amidogruppe aus dem Toluylenroth (Dimethyldiamidotoluphenazin). Rothe Nadeln mit Bronceglanz. Schmp. 171°. In verdünnter Salzsäure mit violetter Farbe löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner, die beim Verdünnen durch Grün und Blau in violett umschlägt (26).

Amidonaphtophenazin,  (27).

Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlordiimid auf β-Naphtylamin. Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol), löst sich in Salzsäure mit fuchsinrother, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen durch Grün in Roth übergeht.

Dimethylderivat, $(CH_3)_2C_6H_3N_2C_{10}H_6$ (29). Entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtylamin. Die Base bildet grosse, orangerothe Krystalle, welche einen Dichroismus von Grün nach Roth zeigen.

Schmp. 205°. Die einsäurigen Salze sind violett. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch schwarz in grün, grau und schliesslich wieder in violett übergeht.

Ein anderes Amidonaphtophenazin entsteht durch Reduction des Nitronaphtophenazins (s. oben).

Seiner Entstehung aus Nitro-β-Naphtochinon zu Folge muss derselbe die Amidogruppe im Naphtalinkern enthalten (9).

Kleine, braunrothe, bei 191° schmelzende Krystalle, welche unzersetzt sublimiren. In Alkohol, Aether, Phenol und Anilin in tief rother Farbe löslich. Bildet gelbe, in Wasser wenig lösliche Salze.

Amidonaphtotolazin, $C_7H_6\langle N_2 \rangle C_{10}H_5NH_2$ (28). Entsteht durch Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit salzsaurem α-Naphtylamin. Die Base bildet goldgelbe, in Aether und Alkohol schwer, in Anilin und Phenol leicht lösliche Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Die ätherische Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz.

Das Chlorhydrat bildet granatrothe, bronceglänzende Nadeln.

Amido-Phenanthrazin, $H_2NC_6H_3\langle N_2 \rangle C_{14}H_8$ (28). Entsteht durch Einwirkung des unsymmetrischen Triamidobenzols auf Phenanthrenchinon.

Gelbe Flocken oder braunes Krystallpulver. Die Salze sind schwer löslich, carminroth.

Diamidophenazin, $C_6H_4\langle N_2 \rangle C_6H_2(NH_2)_2$ (1:2). Entsteht durch Oxydation von Orthophenylendiamin mit Eisenchlorid (30, 31).

Lange, braungelbe Nadeln, in heissem Wasser löslich. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser orangeroth wird. Die Lösung in Benzol und Alkohol fluorescirt grüngelb.

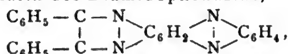
Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{10}N_4HCl + 3H_2O$, bildet rothe Nadeln. Seine alkoholische Lösung sowie die der übrigen Salze fluorescirt orangeroth.

Sulfat, $(C_{12}H_{10}N_4)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Rothe, der Chromsäure ähnliche Nadeln (23).

Acetylderivat, $C_{12}H_8N_4(C_2H_3O)_2$, entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe, flimmernde Nadeln vom Schmp. 270°, welche in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

Diformylderivat, $C_{12}H_8N_4(CHO)_2$, rothgelbe, krystallinische, unlösliche Masse.

Diphenylchinoxalin des Diamidophenazins,



entsteht durch Einwirkung von Benzil auf das Diamidophenazin. Rothbraune, glänzende Blättchen, in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich (23).

Diamidophenazin, $H_2\overset{4}{N}C_6H_3\langle N_2 \rangle C_6H_3N\overset{2}{H}_2$ (4). Entsteht in geringer Menge durch gemeinschaftliche Oxydation von Paraphenylendiamin und Metaphenylendiamin.

Der Körper entsteht ferner bei der Oxydation des unsymmetrischen Triamidodiphenylamins (durch Reduction des Einwirkungsproduktes von Dinitrochlorbenzol auf Paraphenylendiamin erhalten) in der Hitze, durch Umlagerung des zuerst entstandenen Indamins.

Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 280°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau und Violett in Roth umschlägt. Die Lösung der Base fluorescirt gelb.

Nitrat, $C_{12}H_{10}N_4HNO_3$. Grünglänzende Nadeln, mit rother Farbe in Wasser löslich.

Pikrat, $C_{12}H_{10}N_4C_6H_3N_3O_7$. Schwerlösliche, grünglänzende Nadeln.

Platinsalz, $(C_{12}H_{10}N_4HCl)_2PtCl_4$. Diacetylderivat. Gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmp. 330°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die beim Verdünnen nach gelb umschlägt.

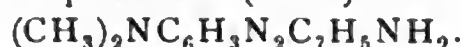
Obiges Diamidophenazin zeigt wie das unten beschriebene Toluylenroth einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter.

Es färbt Seide und tannirte Baumwolle (aber nicht Wolle) in scharlachrother Nüance um. Sein Ton ist erheblich gelber als der des Toluylenroths und der Safranine. Durch Alkalien werden die Färbungen gelb gefärbt.

Diamidotoluphenazin, $H_2NC_7H_5N_2C_6H_3NH_2$ (einfachstes Toluylenroth) (26). Entsteht durch gemeinschaftliche Oxydation von Paraphenylendiamin mit m-Toluylendiamin.

In seinen Eigenschaften und Farbreactionen dem folgenden ähnlich.

Dimethyldiamidotoluphenazin (Toluylenroth),

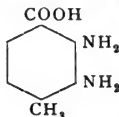


$$(CH_3)_2NC_6H_3N_2C_7H_5NH_2.$$

Siehe den Artikel: Organische Farbstoffe.

Diamidoditolazindicarbonsäure, $COOH-C_7H_5\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ | \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_7H_3\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ -NH_2 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$

Entsteht durch Oxydation der Orthodiamido-p-Toluylsäure



mit Eisenchlorid.

Das Verhalten dieser Säure bei der Oxydation beweist, dass bei der Azinbildung aus Orthodiaminen die beiden Stickstoffatome des einen Diaminmoleküls in den Kern des anderen eingreifen, und dass sich mithin beide Amidogruppen in einem Benzolkern befinden.

Triamidophenazin, $\overset{1:2}{(NH_2)_2}C_6H_2=N_2=C_6H_3-NH_2$ (33). Durch Einleiten von Luft in eine mit essigsaurem Natron versetzte wässrige Lösung von salzsaurem Triamidobenzol (1:2:4).

Lange, braune, in Alkohol lösliche Nadeln. Zersetzt sich über 100° unter Ammoniakabspaltung.

Bildet rothe zweisäurige, gelbe einsäurige und violette dreisäurige Salze.

$C_{12}H_{11}N_5(HNO_3)_2 + 2H_2O$. Lange grünglänzende Nadeln, leicht in Wasser löslich.

Färbt Seide rosenroth. Die Färbung wird durch Säuren in Violett, durch Alkalien in Gelb umgewandelt.

Triacetylderivat, $C_{12}H_8N_5(C_2H_3O)_3$. Gelbe Nadeln.

Tetramidophenazin, $\overset{1:2}{(NH_2)_2}C_6H_2=\overset{1:2}{N_2}C_6H_2(NH_2)_2$. Durch Einleiten von Luft in eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol (1 : 2 : 4 : 5). Lange braune Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Anilin. Verliert beim Erhitzen über 100° Ammoniak. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, welche beim Verdünnen durch Blau und Violett in Roth und schliesslich wieder in Gelb übergeht (34).

$C_{12}H_{12}N_6(HNO_3)_2 + 2H_2O$. Feine, grünglänzende Nadeln.

Tetracetylderivat, $C_{12}H_8N_6(C_2H_3O)_4$. Orangegelbes, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

Triazin, $C_{14}H_8=N_2=C_6H_2=N_2=C_6H_2=N_2=C_{14}H_8$ (34), entsteht durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Tetramidophenazin. Grünschillernder, in allen gewöhnlichen

Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, welche beim Verdünnen durch Violett und Roth in Orange übergeht.

Mit Benzil bildet das Tetramidophenazin ein analog constituirtes Chinoxalin.

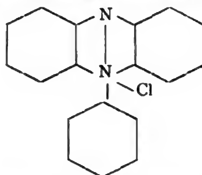
Benzoltriphenazin und Benzoltritolazin siehe den Artikel: Kohlenoxydkalium.

Azoniumverbindungen.

Wirken Orthodiketone auf Orthodiamine ein, in denen ein Amidwasserstoff durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist, so findet ebenfalls die Bildung azinartiger Körper statt, in welchen ein fünfwerthiges Stickstoffatom angenommen werden muss, dessen 4 Valenzen an Kohlenstoff gebunden sind, während die fünfte durch ein Säureradikal oder ein Hydroxyl gesättigt wird.

Diese Körper stehen mithin zu den einfachen Azinen in dem gleichen Verhältniss, wie die Ammoniumbasen zu den tertiären Aminen. Während aber bis jetzt nur solche Ammoniumbasen bekannt sind, deren zwei letzte Stickstoffvalenzen durch Alkylhalogene abgesättigt sind, existiren hier Verbindungen, in welchen eine Phenylgruppe und ein Säurerest dieselbe Rolle spielen.

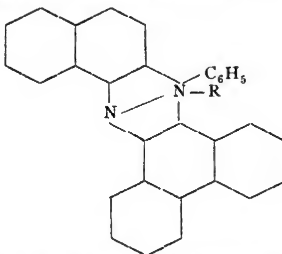
Als einfachster Körper dieser Kategorie, zu welcher die Farbstoffe der Safraningruppe zu zählen sind, muss das Phenylazoniumchlorid



angesehen werden.

Dieser Körper ist mit Sicherheit nicht bekannt, dürfte aber vielleicht mit einer aus dem Safranin durch Entamidirung in kleinen Mengen erhaltenen Substanz identisch sein (35).

Die einzige bis jetzt bekannte, nicht substituirte Azoniumverbindung erhielt Witt durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Phenylorthonaphtylendiamin. Es kommt ihr die folgende Constitutionsformel zu:



Der Körper ist nur in Form des Nitrats bekannt, welches rothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer bildet. Die übrigen Salze wurden nicht näher untersucht, sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, welche beim Verdünnen in Rothgelb übergeht. Die Base ist mit gelber Farbe in Aether löslich.

Besser charakterisirt sind die Amidoderivate der Azoniumverbindungen, welche durchweg ausgeprägte Farbstoffe sind.

Monamidoazoniumverbindungen.

Körper, $C_{18}H_{14}N_3R$, entsteht durch Entfernung einer Amidogruppe aus dem Phenosafranin. Seine Salze sind fuchsinroth gefärbt, concentrirte Schwefelsäure löst sie gelbbraun, die Farbe geht beim Verdünnen durch Grün in Roth über.

Nitrat, $C_{18}H_{14}N_3NO_3$, braune, schwer lösliche Nadeln.

Chlorzinkdoppelsalz, bronceglänzende Nadeln.

Acetylderivat, $C_{18}H_{13}N_3C_2H_3O \cdot Cl$, gelbe Krystalle. Die Base ist violett gefärbt.

$C_{10}H_6=N_2=C_6H_3NH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Chinondichlor-
C_6H_5 R

imid auf Phenyl-β-Naphtylamin (37).

Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3NO_3$. Grünglänzende Prismen.

Die Lösung der Base ist violett, die der Salze fuchsinroth gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen durch Grün in Roth übergeht.

Dimethylderivat, $C_{10}H_6=N_2=C_6H_3N(CH_3)_2$ (38). Entsteht durch
C_6H_5 R

Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-β-Naphtylamin. Blauvioletter Farbstoff.

Nitrosodimethylanilin erzeugt mit p-Tolyl-β-Naphtylamin einen homologen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{25}H_{22}N_3Cl$ (40). Die Salze sind blauviolett, die Base roth, mit orangegelber Fluorescenz in Alkohol löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst violett, die Farbe geht beim Verdünnen durch Blau und Grün wieder in Violett über.

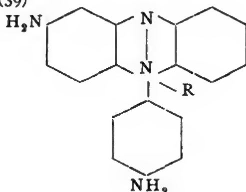
Nitrat, $C_{25}H_{22}N_3NO_3$, schwer lösliche Krystalle.

Diamidoazoniumbasen.

(Safranine, vergl. d. Artikel organische Farbstoffe.)

Die bereits oben*) beschriebenen Safraninfarbstoffe sind inzwischen als Diamidoazoniumverbindungen erkannt worden. Hierher dürfte auch das Mauveïn und das Magdalaroth gehören.

Dem einfachsten Körper dieser Gruppe, dem Phenosafranin, kommt nach WITT die Constitution (39)



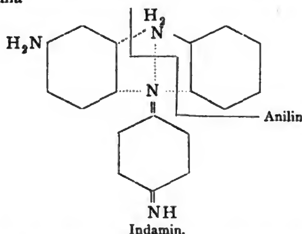
zu.

Diese Formel entspricht den bis jetzt über diesen Körper bekannten Thatsachen, sie trägt vor allem dem Umstand Rechnung, dass zwei isomere Alkyl-

*) Siehe den Artikel: Organische Farbstoffe.

derivate der Safranine existiren, mithin die beiden Amidogruppen nicht gleichwerthig sind.

Bei der Bildung des Safranins aus Indamin und Anilin muss Letzeres mit einer Orthostelle seines Benzolkerns an den Indaminstickstoff treten, entsprechend dem folgenden Schema



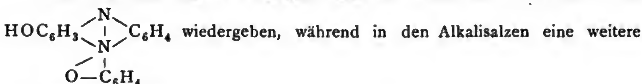
Indamin.

Diese Annahme steht mit der Thatsache im Einklang, dass nicht alle primären Amine mit den Indaminen Safranine bilden, und dass namentlich Basen mit besetzten Orthostellen, wie das benachbarte Xylidin und das Mesidin zur Safraninbildung unfähig sind (4).

Safranol, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$ (37). Dieser Körper entsteht durch Kochen des Phenosafranins mit alkoholischer Alkalilauge unter Austausch der beiden Amidogruppen gegen Hydroxyle. Es besitzt sowohl basische als saure Eigenschaften.

Das Safranol bildet messinggelbe, in indifferenten Lösungsmitteln ganz unlösliche Blättchen, in Alkalilauge löst es sich mit rother Farbe.

Die Constitution des freien Safranols lässt sich vermuthlich durch die Formel



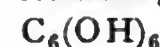
Hydratisirung vorliegt.

Das Safranol bildet eine roth gefärbte, deutlich basische Diacetylverbindung.

R. Nietzki.

Phenole. Die Phenole entstehen durch Eintritt von Hydroxyl in das Benzol oder in den aromatischen Kern eines Benzolkohlenwasserstoffes.

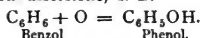
Nach der Zahl der eingetretenen Hydroxyle unterscheidet man ein-, zwei- bis sechsatomige Phenole, z. B.

Einatomig	Zweiatomig	Sechsatomig
 C_6H_5OH	 $C_6H_4(OH)_2$	 $C_6(OH)_6$
Phenol	Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon	Hexaoxybenzol.

Vorkommen: Eine Anzahl von einatomigen Phenolen, z. B. Phenol, C_6H_5OH, Kresole, $C_6H_4\begin{smallmatrix}OH\\CH_3\end{smallmatrix}$, Phorol, $C_6H_3\begin{smallmatrix}(OH)\\(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, findet sich im Steinkohlentheer und Buchenholztheer. Mono- und Dimethyläther zwei- und dreiatomiger Phenole, z. B. des Brenzcatechins, o·$C_6H_4(OH)_2$, des Homobrenzcatechins, $C_6H_3CH_3(OH)_2$, des Pyrogallols, $C_6H_3(OH)_3$, des Propylpyrogallols, $C_6H_2C_3H_7(OH)_3$, kommen im Buchenholztheer vor. Verschiedene Phenole sind Bestandtheile von Pflanzen. Das Thymol, $C_{10}H_{13}(OH)$, findet sich im Thymian,

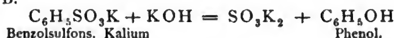
das Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, im wilden Wein, das Orcin, $C_7H_6(OH)_2$, ist ein Spaltungsprodukt der Orsellinsäure, das Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$ des Phloridzins, das Hydrochinon, p-$C_6H_4(OH)_2$, des Arbutins. Das Anol, C_9H_9OH, findet sich im Anis- und Fenchelöl.

Allgemeine Bildungsweisen der Phenole. 1. Phenole entstehen beim Einleiten von trockenem Sauerstoff in die mit Aluminiumchlorid versetzten und zum Sieden erhitzten Kohlenwasserstoffe, z. B.



$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + O = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH.}$$

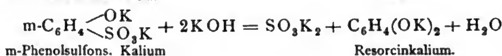
2. Die Sulfonsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern beim Schmelzen mit Alkalien unter Bildung von neutralen schwefligsauren Alkalien Phenole, deren Atomigkeit von der Anzahl der im Kohlenwasserstoff vorhandenen Schwefelsäurereste abhängt. In derselben Weise verhalten sich die Sulfonsäuren der Phenole, z. B.



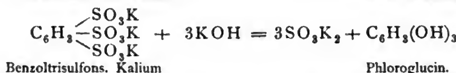
$$\underset{\text{Benzolsulfons. Kalium}}{C_6H_5SO_3K} + KOH = SO_3K_2 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH}$$



$$\underset{\text{m-Benzoldisulfons. Kalium}}{\text{m-}C_6H_4{<}^{SO_3K}_{SO_3K}} + 2KOH = 2SO_3K_2 + \underset{\text{Resorcin.}}{C_6H_4(OH)_2}$$



$$\underset{\text{m-Phenolsulfons. Kalium}}{\text{m-}C_6H_4{<}^{OK}_{SO_3K}} + 2KOH = SO_3K_2 + \underset{\text{Resorcinkalium.}}{C_6H_4(OK)_2} + H_2O$$

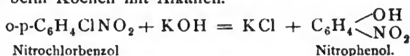


$$\underset{\text{Benzoltrisulfons. Kalium}}{C_6H_3(SO_3K)_3} + 3KOH = 3SO_3K_2 + \underset{\text{Phloroglucin.}}{C_6H_3(OH)_3}$$

Es finden bei diesen Reactionen häufig Umlagerungen statt. Die drei Benzoldisulfonsäuren liefern z. B. sämmtlich das m-Dioxybenzol oder Resorcin.

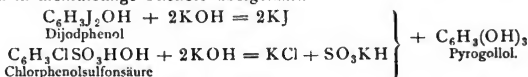
3. Die Halogenkohlenwasserstoffe tauschen das Halogen nur schwer gegen Hydroxyl aus. Erhitzt man jedoch Bromderivate des Benzols mit Natriummethylat auf 224°, so entstehen ausser den Methyläthern auch freie Phenole. Brombenzol, C_6H_5Br, liefert z. B. Phenol und dessen Methyläther, $C_6H_5OCH_3$.

Enthalten die Halogenkohlenwasserstoffe ausser dem Halogen eine Nitrogruppe in der Ortho- oder Parastellung, so erfolgt der Austausch von Hydroxyl gegen Halogen beim Kochen mit Alkalien.



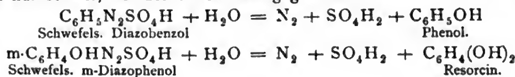
$$\underset{\text{Nitrochlorbenzol}}{\text{o-p-}C_6H_4ClNO_2} + KOH = KCl + \underset{\text{Nitrophenol.}}{C_6H_4{<}^{OH}_{NO_2}}$$

Halogenphenole und Halogensulfonphenole werden beim Schmelzen mit Alkalien in mehratomige Phenole übergeführt.



$$\left.\begin{array}{l}\underset{\text{Dijodphenol}}{C_6H_3J_2OH} + 2KOH = 2KJ \\ \underset{\text{Chlorphenolsulfonsäure}}{C_6H_3ClSO_3HOH} + 2KOH = KCl + SO_3KH\end{array}\right\} + \underset{\text{Pyrogollol.}}{C_6H_3(OH)_3}$$

4. Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe und z. Thl. der Phenole geben beim Kochen mit Wasser Phenole. Von den Diazophenolen können nur diejenigen, welche die Diazogruppe in der Metastellung zum Hydroxyl enthalten, glatt in Oxyphenole umgewandelt werden, bei dem p-Diazophenol gelingt die Reaction nur schwer, bei der o-Verbindung gar nicht.



$$\underset{\text{Schwefels. Diazobenzol}}{C_6H_5N_2SO_4H} + H_2O = N_2 + SO_4H_2 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH}$$

$$\underset{\text{Schwefels. m-Diazophenol}}{\text{m-}C_6H_4OHN_2SO_4H} + H_2O = N_2 + SO_4H_2 + \underset{\text{Resorcin.}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Zur Darstellung der Phenole auf diesem Wege genügt es, die Amidoverbindung in 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure zu lösen, mit der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumnitrit zu diazotiren, mit viel Wasser zu kochen und das Phenol mit Aether auszuschütteln.

5. Chinone gehen bei der Behandlung mit Reductionsmitteln, z. B. schwefliger Säure, in Phenole über.

$$\underset{\text{Chinon}}{C_6H_4O_2} + 2H = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_4(OH)_2}$$

6. Die Phenolsäuren zerfallen z. B. beim Erhitzen für sich, noch leichter mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in Phenole und Kohlensäure.

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{\text{o-m-p}\,C_6H_4{<}^{OH}_{CO_2H}} = CO_2 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5OH}$$

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_6H_2(OH)_3CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C_6H_3(OH)_3}$$

7. Durch Oxydation werden einige Amidoverbindungen in Phenole übergeführt. Das Anilin und o-Toluidin liefern z. B. beim Behandeln mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, und Toluhydrochinon, $CH_3C_6H_3(OH)_2$.

8. Die Homologen der Phenole entstehen beim Erhitzen derselben mit einem Alkohol der Fettreihe und Chlorzink.

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Butylalkohol}}{C_4H_9OH} = H_2O + \underset{\text{Butylphenol.}}{C_6H_4C_4H_9OH}$$

Allgemeine Eigenschaften. Die einatomigen Phenole sind theils fest, theils flüssig. Die zwei- und mehratomigen sind fast sämmtlich feste Körper. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, einige in Benzol und dessen Homologen. Die Mehrzahl der Phenole besitzt stark antiseptische Eigenschaften, daher ihre Anwendung als Desinfectionsmittel und in der Chirurgie. Die wässerigen Lösungen vieler Phenole geben mit der Lösung von neutralem Eisenchlorid charakteristische Färbungen, blau, grün, roth, violett, welche nicht mehr eintreten, wenn das Wasserstoffatom des Hydroxyls durch ein Radikal ersetzt ist. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Natriumnitrit geben die Phenole intensiv gefärbte Lösungen, welche beim Uebersättigen mit Kali tiefblau werden. Viele mehratomige Phenole sind Reductionsmittel.

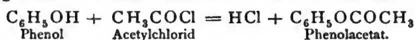
Umwandlungen der Phenole. Die Phenole verhalten sich wie schwache Säuren und verbinden sich mit starken Basen zu Salzen. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann durch anorganische und organische Säureradikale, so wie durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzt werden. Mit Ameisensäure gehen die Phenole direkt keine Verbindung ein.

Phenoläther der anorganischen Säuren entstehen durch Behandlung der Phenole mit Säureanhydriden oder Chloriden. Phenolschwefelsäuren werden durch Erhitzen von Kaliumphenolaten mit pyroschwefelsaurem Kalium gebildet.

$$C_6H_5OK + O{<}^{SO_2OK}_{SO_2OK} = C_6H_5OSO_2OK + SO_4K_2.$$

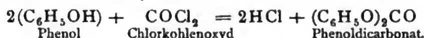
Phenoläther der organischen Säuren entstehen bereits durch Erhitzen der Phenole mit Carbonsäuren. In Bezug auf die Grenze und Geschwindigkeit der Aetherificirung zeigen die einatomigen Phenole die grösste Aehnlichkeit mit den tertiären Alkoholen (MENSCHUTKIN, Ann. 197, 220). Sie zeigen wie diese eine geringe Anfangsgeschwindigkeit und eine niedrige Grenze der Aetherificirung.

Zur Darstellung der Säureäther wird dem Gemisch daher ein wasserentziehendes Mittel zugesetzt, oder man behandelt die Phenole mit Säurechloriden z. B.



$$C_6H_5OH + CH_3COCl = HCl + C_6H_5OCOCH_3$$

Phenol, Acetylchlorid, Phenolacetat.



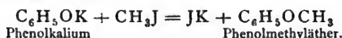
$$2(C_6H_5OH) + COCl_2 = 2HCl + (C_6H_5O)_2CO$$

Phenol, Chlorkohlenoxyd, Phenoldicarbonat.

Zur Darstellung von Phenoläthern der Fettreihe werden am besten 3 Mol. Phenol, 3 Mol. Fettsäuren und 1 Mol. Phosphoroxychlorid langsam erwärmt (NENCKI, Journ. prakt. Chem. 25, pag. 282; SEIFERT, ibid. 37, pag. 467).

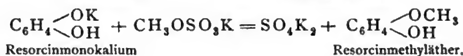
Die Säureäther werden beim Erhitzen mit Wasser oder besser mit Alkalien leicht verseift.

Aether der Phenole mit Kohlenwasserstoffradikalen der Fettreihe entstehen allgemein beim Erhitzen von Alkalisalzen der Phenole mit Halogenalkylen oder ätherschwefelsauren Salzen.



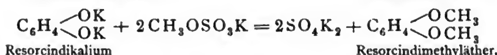
$$C_6H_5OK + CH_3J = JK + C_6H_5OCH_3$$

Phenolkalium, Phenolmethyläther.



$$C_6H_4<^{OK}_{OH} + CH_3OSO_3K = SO_4K_2 + C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$$

Resorcinmonokalium, Resorcinmethyläther.



$$C_6H_4<^{OK}_{OK} + 2CH_3OSO_3K = 2SO_4K_2 + C_6H_4<^{OCH_3}_{OCH_3}$$

Resorcindikalium, Resorcindimethyläther.

Die Aether sind gegen Alkalien beständig; beim Erhitzen mit Chlor- oder besser Jodwasserstoffsäure werden sie in Phenol und Halogenalkyl gespalten. Beim Erhitzen im Rohr auf 360—400° zerfallen sie in freie Phenole und Kohlenwasserstoffe, z. B.



$$C_6H_5OC_2H_5 = C_6H_5OH + C_2H_4.$$

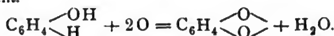
Aether mit aromatischen Radikalen entstehen durch Erhitzen der Phenole mit Chlorzink auf 350—400°.



$$2C_6H_5OH = H_2O + C_6H_5OC_6H_5.$$

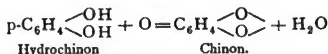
Phenyläther ist auch durch Einwirkung von überschüssigem Phenol auf Diazobenzolsulfat erhalten worden.

Oxydation der Phenole. Die Oxydationsverhältnisse der Phenole sind ziemlich complicirter Natur. Sie hängen einerseits von der Natur des Oxydationsmittels, andererseits von dem Molekulargewicht, der Atomigkeit und den im Phenol befindlichen Seitenketten ab. Durch Chromsäure wird Phenol in Phenochinon, $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5OH$, umgewandelt, indem wahrscheinlich eine Oxydation zu Chinon vorausgeht.



$$C_6H_4<^{OH}_{H} + 2O = C_6H_4<^{O}_{O}> + H_2O.$$

Phenole, welche zwei Hydroxyle in der Parastellung enthalten, werden durch schwache Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, verdünnte Chromsäure etc. in Chinone übergeführt.

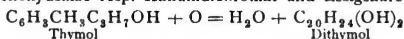


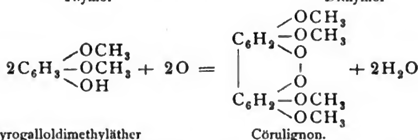
$$p\text{-}C_6H_4<^{OH}_{OH} + O = C_6H_4<^{O}_{O}> + H_2O$$

Hydrochinon, Chinon.

Bei längerem Schmelzen von Phenol mit Aetznatron entstehen mehratomige Phenole, Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$, etwas Brenzcatechin und Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$; während beim Schmelzen mit Kali zwei isomere Dioxyderivate des Diphenyls, $C_{12}H_8(OH)_2$, erhalten werden. Eine analoge Oxydation zu Abkömmlingen des

Diphenyls erleiden Homologe der Phenole und die Diäther des Pyrogallols bereits durch Eisenoxydsalze resp. Kaliumdichromat und Essigsäure, z. B.





Pyrogalloldimethyläther Cörulignon.

Schmilzt man die Homologen des Phenols mit Aetzkali, so werden die Seitenketten in Carboxyle umgewandelt. Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden im allgemeinen diejenigen zuerst oxydirt, welche dem Hydroxyl benachbart sind, wie folgende Tabelle zeigt.

CH_3, CH_3, OH — Metaxylenol giebt CH_3, $COOH$, OH — o-Oxy-m-toluylsäure und $COOH$, $COOH$, OH — Oxyisophtalsäure

CH_3, OH, CH_3 — Paraxylenol giebt $COOH$, OH, CH_3 — o-Oxy-p-toluylsäure und $COOH$, OH, $COOH$ — Oxyterephtalsäure

CH_3, OH, C_3H_7 — Carvacrol giebt $COOH$, OH, C_3H_7 — Isooxycuminsäure

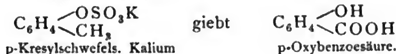
CH_3, CH_3, OH, CH_3 — Pseudocumenol giebt CH_3, CH_3, OH, $COOH$ — Oxy-p-Xylylsäure

CH_3, OH, C_3H_7 — Thymol giebt $COOH$, OH, C_3H_7 — Thymooxycuminsäure.

Eine Umwandlung der Seitenketten in Carboxyl durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat etc. gelingt nur, wenn das Hydroxylwasserstoffatom durch ein Kohlenwasserstoffradikal oder ein Säureradikal substituirt ist. Am glattesten erfolgt die Oxydation beim Erwärmen von sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureäthern mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.



p-Kresolmethyläther Anissäure



p-Kresylschwefels. Kalium p-Oxybenzoesäure.

Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole.

Chlor und Brom wirken theils unter Bildung von Substitutionsprodukten (s. d.), theils unter Bildung von complicirteren Zersetzungsprodukten auf Phenole ein. Wird Chlor in eine alkalische Lösung von Phenol eingeleitet, so entsteht als Spaltungsprodukt Trichlor-R-pentendioxycarbonsäure,

$$\begin{matrix} C(OH) - CCl_2 \\ \| \\ CCl - CH_2 \end{matrix} \Big> C(OH)CO_2H.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, in essigsaurer, und auf Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, in Chloroformlösung werden als Endprodukte Hexachlordiketo-R-hexen, $\begin{matrix} CCl_2 - CCl_2 - CO \\ | \qquad\qquad | \\ CCl = CCl - CO \end{matrix}$, und Hexachlortriketo-R-hexen, $\begin{matrix} CO - CCl_2 - CO \\ | \qquad\qquad | \\ CCl_2 - CO - CCl_2 \end{matrix}$, gebildet. Durch Einwirkung von Brom auf Phloroglucin entsteht neben andern Produkten das dem Chlorhexen analoge Hexabromtriketo-R-hexen.

Einwirkung von Schwefelphosphor, Phosphorsäureanhydrid, Halogenphosphor, Ammoniak und Zinkstaub auf Phenole.

Mit Phosphorpentasulfid entstehen neben anderen Produkten Sulfide, während mit Phosphortrisulfid als Hauptprodukte Kohlenwasserstoffe entstehen.

Durch Phosphorsäureanhydrid werden aus einigen Phenolen mit einer mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthaltenden Seitenkette, C_nH_{2n+1}, Alkylene, C_nH_{2n}, abgespalten, z. B.

$$\underset{\text{Thymol}}{C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \\ OH \end{cases}} = \underset{\text{m-Kresol}}{C_6H_4\Big<\begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}} + \underset{\text{Propylen.}}{C_3H_6}$$

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenole entstehen Chlorderivate der Benzolkohlenwasserstoffe, jedoch gleichzeitig mit grossen Mengen von Phosphorsäurephenoläthern.

Werden Phenole mit Chlorzinkammoniak oder mit Monaminen, am besten bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln auf 200—300° erhitzt, so entstehen primäre resp. secundäre aromatische Basen.

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + NH_3 = H_2O + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2}$$

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + NH_2C_6H_5 = H_2O + \underset{\text{Diphenylamin}}{C_6H_5NHC_6H_5}$$

$$\underset{\text{Dioxybenzol}}{C_6H_4\Big<\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}} + NH_2C_6H_5 = H_2O + \underset{\text{Oxydiphenylamin.}}{C_6H_5NHC_6H_4OH.}$$

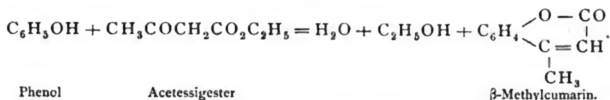
Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über.

$$C_6H_5OH + 2H = C_6H_6 + H_2O.$$

Condensationsprodukte. Die ein- und mehratomigen Phenole verbinden sich bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln mit Aldehyden, Acetessigester, mit Säuren der Fettreihe, wie Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure etc. zu Abkömmlingen verschiedener Körperklassen, z. B.

$$\underset{\text{Phenol}}{2C_6H_5OH} + \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3CHO} = H_2O + \underset{\text{Diphenoläthan}}{CH_3CH\Big<\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Phenol}}{2C_6H_5OH} + \underset{\text{Essigsäure-anhydrid.}}{C_4H_6O_3} = 3H_2O + \underset{\text{Phenaceteïn.}}{C_{16}H_{12}O_2}$$



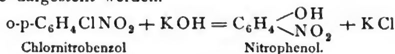
$$C_6H_5OH + CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 = H_2O + C_2H_5OH + C_6H_4\begin{cases} O - CO \\ C = CH \\ | \\ CH_3 \end{cases}$$

Phenol — Acetessigester — β-Methylcumarin.

Umwandlung der Phenole in Oxyaldehyde und Phenolsäuren s. die Artikel Aldehyde und Phenolsäuren.

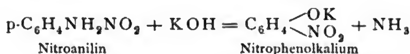
Substitutionsprodukte entstehen viel leichter aus Phenolen als aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen. Die fünf Wasserstoffatome des Phenols können direkt durch Chlor und Brom ersetzt werden. Jod wirkt nur bei Gegenwart von Jodsäure oder Quecksilberoxyd ein. Salpetersäure erzeugt direkt Nitroprodukte und zwar entstehen, je nach der Concentration der Säure, Mono-, Di- oder Trinitrophenole. Bei der Einwirkung von Chlor, Salpetersäure etc. entstehen zunächst Para- und Orthoderivate. Die Metawasserstoffatome werden nur schwierig, durch Chlor z. B. erst bei Anwendung von Chlorantimon, ersetzt.

Ein ganz allgemeiner Weg zur Darstellung von substituirten Phenolen beruht auf der Zersetzung von substituirten Diazokörpern. Chlor- resp. Nitrodiazobenzol liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Chlor- resp. Nitrophenole. Die letzteren können auch durch Einwirkung von Kali auf o- und p-Halogen- und Amidonitrokohlenwasserstoffe, auf o-Dinitroderivate, auf Halogen- und Amidopolynitroderivate dargestellt werden.



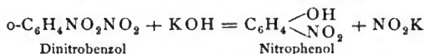
$$\text{o-p-}C_6H_4ClNO_2 + KOH = C_6H_4\begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases} + KCl$$

Chlornitrobenzol — Nitrophenol.



$$\text{p-}C_6H_4NH_2NO_2 + KOH = C_6H_4\begin{cases} OK \\ NO_2 \end{cases} + NH_3$$

Nitroanilin — Nitrophenolkalium



$$\text{o-}C_6H_4NO_2NO_2 + KOH = C_6H_4\begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases} + NO_2K$$

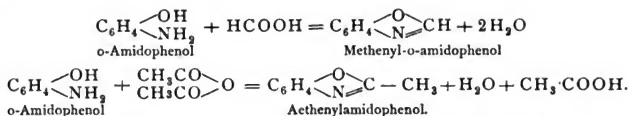
Dinitrobenzol — Nitrophenol

Substituirte Phenolsäuren gehen unter Abspaltung von Kohlensäure in substituirte Phenole über. Die Halogen- und Nitrophenole haben einen mehr sauren Charakter als die Phenole selbst und zwar steigen die sauren Eigenschaften mit der Zunahme der substituirten Wasserstoffatome. Die Nitrophenole zersetzen mit Leichtigkeit kohlensaure Alkalien und bilden sehr beständige Salze, von denen diejenigen der hochnitrirten Phenole (Trinitrophenol, Trinitroresorcin) durch Schlag explodiren. Das Trinitrophenol ist eine starke Säure; die Neutralisationswärme desselben ist etwa gleich derjenigen der Essigsäure und fast doppelt so gross als die des Phenols selbst.

Wirkt salpetrige Säure auf Phenole ein, so entstehen Nitrosoverbindungen, welche durch Oxydation in Nitrophenole übergehen, s. Nitrosoverbindungen.

Durch Reduction der Nitroso- und Nitrophenole entstehen die Amidophenole. Manche derselben sind sehr leicht zersetzliche Körper, so dass es nicht gelang, sie rein zu gewinnen. In den Amidophenolen überwiegt der Einfluss der basischen Amidogruppe. Sie geben mit Basen keine Verbindungen, verbinden sich dagegen mit Säuren zu Salzen.

Die o-Amidophenole bilden analog den o-Diaminen und o-Amidothiophenolen Anhydroverbindungen. Dieselben entstehen beim Kochen der Amidophenole mit Säuren resp. Säureanhydriden.



$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + HCOOH = C_6H_4\begin{matrix}O\\N\end{matrix}CH + 2H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O = C_6H_4\begin{matrix}O\\N\end{matrix}C - CH_3 + H_2O + CH_3 \cdot COOH.$$

Die Anhydroverbindungen sind einsäurige Basen. Beim längeren Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

In dem folgenden Artikel finden sich sämmtliche Phenole mit einem Benzolkern, ausgenommen einige in früheren Artikeln beschriebene, worauf im Text hingewiesen wird. Ebenso sind sämmtliche Derivate besprochen, mit Ausnahme der Azo-, Diazo-, Hydrazo-, Hydrazin- und Nitrosoverbindungen, der Mercaptane und Sulfonsäuren, welche in den betreffenden Artikeln zu suchen sind.

1) Einatomige Phenole.*)

Phenole. $C_nH_{2n-7} \cdot OH$.

Phenol, Carbolsäure, C_6H_5OH. Dasselbe findet sich im Bibergeil (Castoreum) (3), im Kuh- und Menschenharn. 1 Liter normaler Menschenharn enthält etwa 0·004 Grm.; unter pathologischen Verhältnissen (2) kann 1 Liter bis zu 1·5575 Grm. enthalten, wobei der hohe Phenolgehalt mit hohem Indikangehalt zusammenfällt. Das Phenol kommt im Harn als Phenolschwefelsäure vor.

Bildungsweisen. Phenol entsteht durch direkte Oxydation von Benzol, welche durch nascirenden Sauerstoff (5), durch trockenen Sauerstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (28), durch Wasserstoffsuperoxyd (5), durch Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff (6) und Wasser unter Zutritt von Luft bewirkt werden kann. Bei 24stündigem Erhitzen von Brombenzol (27) mit Natriumalkoholat auf 220° entsteht Phenol neben Anisol, etwas Benzol und vielleicht Diphenyloxyd. Benzolsulfonsaures Kali (7) liefert beim Schmelzen mit Kali Phenol, ebenso die durch Absorption von Acetylen in rauchender Schwefelsäure gebildete Sulfonsäure (8), Anilin geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Phenol über. Neben anderen Produkten entsteht das Phenol bei der trockenen Destillation von Steinkohlen (9), Holz und Knochen. Es bildet sich neben Indol bei der Fäulniss von Albuminaten mit Pankreas (10, 11) und ist daher in den Fäces (12) vorhanden.

---

*) 1) Wöhler, Ann. 67, pag. 360. 2) Salkowski, Ber. 9, pag. 1596. 3) Munk, Ber. 9, pag. 1596. 4) Baumann, Ber. 9, pag. 54, 1389, 1715. 5) Leeds, Ber. 14, pag. 975. 6) Hoppe-Seyler, Ber. 12, pag. 1551. 7) Kekulé, Chemie der Benzolderivate, pag. 448; Degener, Journ. prakt. Chemie 17, pag. 394. 8) Berthelot, Z. Chem. 1869, pag. 682. 9) Runge Pogg. Ann. 31, pag. 69. 10) Baumann, Ber. 10, pag. 685. 11) Odermatt, Journ. prakt. Chem. 18, pag. 249. 12) Brieger, Journ. prakt. Chem. 17, pag. 134. 13) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1886, Bd. I, pag. 63. 14) Hamberg, Ber. 4, pag. 571. 15) Alexejeff, Ber. 10, pag. 410. 16) Pinette, Ann. 243, pag. 32 u. f. 17) Schiff, Ann. 220, pag. 105. 18) Thomsen, Thermochem. Unters. 4, pag. 154. 19) Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Journ. prakt. Chem. 35, pag. 23. 20) Nasini u. Bernheimer, Gaz. chim. 15, pag. 84. 21) Schiff, Ann. 234, pag. 317. 22) Cahours, Ann. 74, pag. 298. 23) Vincent, Bull. soc. chim. 40, pag. 106. 24) Kolbe. Journ. prakt. Chem. 27, pag. 424. 25) Kastropp, Ber. 10, pag. 1685. 26) Kahlbaum, Siedetemp. u. Druck, pag. 87. 27) Blau, Ber. 20 (R.), pag. 712; Wien. Mon. 7, pag. 621 u. f. 28) Friedel u. Crafts, Ber. 22 (R.), pag. 97. 29) Kopp, Ann. 95, pag. 312. 30) Ladenburg, Ber. 7, pag. 1687. 31) Körner, Ann. 139, pag. 202. 32) Andrienz, Ber. 6, pag. 441. 33) Pettersson, Journ. prakt. Chem. 24, pag. 161. 34) Stohmann, Journ. prakt. Chem. 33, pag. 466. 35) Thomsen, Thermochem. Unters. 4, pag. 172. 36) Bedson u. Williams,

Darstellung: Zur Gewinnung (13) des Phenols im Grossen wird das zwischen 150—186° siedende Oel des Steinkohlentheers mit Natronlauge (ca. 1·090—1·095 spec. Gew.) ausgezogen, die Lösung durch Erhitzen von dem gelösten Kohlenwasserstoff befreit und dann mit Salzsäure versetzt. Die rohe Carbolsäure wird in einem Colonnenapparat fraktionirt, das Destillat in der Kälte zum Auskrystallisiren gebracht und die Krystalle in einer Centrifuge abgeschleudert. Der Rückstand wird nochmals fractionirt.

Phenol krystallisirt in farblosen, grossen, rhombischen Tafeln von eigenthümlichem Geruch. Schmilzt bei 40—41° resp. 38—40°. Siedet bei 180—180·5° (14); bei 188·3° (29) (corr.); bei 182·3—5° (30) unter 761 Millim. Druck; bei 102° (31) unter 40 Millim. Druck. Spec. Gew. (16, 30, 32) = 1·0906 bei 0°; 1·065 bei 18°; 1·0597 bei 32·9°; 1·0561 bei 46°; 1·0469 bei 56°; 1·0387 bei 58·5°; 1·05433 bei 40°; 1·04653 bei 50°; 1·03804 bei 60°; 1·02890 bei 70°; 1·01950 bei 80°; 1·01015 bei 90°; 1·00116 bei 100°. Latente Schmelzwärme (33) = 24·93 Cal. Verbrennungswärme (34) = 723·660 Cal.; als Dampf (35) bei 18° = 768·760 Cal. Neutralisationswärme durch Natronhydrat = 7·660 Cal. Specifisches Brechungsvermögen (36) in verschiedenen Lösungsmitteln constant = 0·4854. Das Brechungsvermögen ist von LANDOLT (37) und GLADSTONE (38), das elektrische Leitungsvermögen von BARTOLI (39), die Gefrierpunktserniedrigung des Benzols durch Phenol von PATERNO (40), die Molekularvolumina sind von FLINK (115) bestimmt.

Phenol löst sich bei 16—17° in 15 Thln. Wasser (14). Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniss (15) mischbar sind. Bei 40° löslich in 2 Vol. Ammoniak (spec. Gew. = 0·96) Leicht in Kali- und Natronlauge löslich; fast unlöslich in Soda. Mischt sich mit Alkohol und Aether.

Wird Phenol durch ein glühendes Rohr (41) geleitet, so entstehen Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht wesentlich Benzol. Bei der Elektrolyse von wässrigem Phenol (116) bei Gegenwart von schwefelsaurer und doppeltkohlensaurer Magnesia entstehen ausser ein- und zweibasischen Fettsäuren, wie Ameisensäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Phenolschwefelsäure, Brenzcatechin, Hydrochinon, p-Diphenol und Hydrophenoketon, $C_6H_{10}O$. Bei der Elektrolyse von alkalischen Lösungen mit Kohlenelektroden (117) entstehen ausser einer mit der Dioxybenzoësäure isomeren Säure, kohlenstoffreichere Säuren. Oxydations-

Ber. 14, pag. 2551. 37) LANDOLT, POGG. Ann. 122, pag. 545. 38) GLADSTONE, Chem. soc. 45, pag. 245. 39) BARTOLI, Gaz. chim. 15, pag. 401. 40) PATERNÓ, Ber. 21, pag. 3178. 41) KRAMERS, Ann. 189, pag. 129. 42) HENRY, Ber. 16, pag. 1378. 43) WEDDIGE, Journ. prakt. Chem. 24, pag. 242. 44) SABANEJEFF u. DWORKOWITSCH, Ann. 216, pag. 279 u. f. 45) PINETTE, Ann. 243, pag. 35 u. f. 46) SILVA, Z. Chem. 1870, pag. 249. 47) RIESS, Ber. 3, pag. 780. 48) CAHOURS, Ann. 78, pag. 227. 49) MICHAEL, Ber. 19, pag. 845; Journ. prakt. Chem. 35, pag. 96. 50) SABANEJEFF, Ann. 216, pag. 277. 51) HENRY, Ber. 5, pag. 455. 52) Ders. Bull. 40, pag. 324. 53) BURR, Z. Chem. 1869, pag. 165. 54) LIPPMANN, ib. 447. 55) TIEMANN, Ber. 15, pag. 2686. 56) AUVERS, Ber. 18, pag. 2651. 57) RÖNING, Ber. 19, pag. 64. 58) SCHMIDT, Ber. 22, pag. 3256. 59) MICHAEL, Am. J. 1, pag. 306; 5, pag. 171. 60) GLADSTONE u. TRIBE, Ber. 15, pag. 359. 61) NEIDERHÄUSERN, Ber. 15, pag. 1124. 62) RICHTER, Journ. prakt. Chem. 28, pag. 306. 63) KLEPL, Journ. prakt. Chem. 28, pag. 201, 64) LIMPRICHT u. LIST, Ann. 90, pag. 209. 65) HOFMEISTER, Ann. 159, pag. 191 u. f. 66) MERZ u. WEITH, Ber. 14, pag. 189. 67) SCHIFF, Ann. suppl. 5, pag. 202. 68) NOACK, Ann. 218, pag. 85. 69) ANSCHÜTZ u. EMERY, Ann. 239, pag. 308. 70) REMBOLD, Z. Chem. 1866, pag. 651. 71) JACOBSEN, Ber. 8, pag. 1519. 72) RAPP, Ann. 224, pag. 157, 73) SCHRUGHAM, Ann. 92, pag. 316. 74) GLUTZ, Ann. 143, pag. 181. 75) HEIM, Ber. 16,

mittel wirken sehr verschieden auf das Phenol ein. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd (118) entstehen Chinon, Brenzcatechin und Hydrochinon. Bei Gegenwart von Hydroxylamin bildet Wasserstoffsuperoxyd Nitrosophenol (119). Chromsäure bildet Phenochinon. Kaliumpermanganat (120) erzeugt Oxalsäure und Salicylsäure. Beim Erhitzen von Phenol mit Nitrobenzol (127) und Natronlauge wird ebenfalls neben Azobenzol Oxalsäure gebildet. Durch Chlor in alkalischer Lösung wird Trichlorpentendioxycarbonsäure (121), $C_6H_5Cl_3O_4$, gebildet. Chlorsaures Kalium und Salzsäure bilden Trichlorphenol, Tri- und Tetrachlorchinon. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali (122) entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und zwei isomere Phenole, $C_{12}H_8(OH)_2$; mit Natron (123) Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin. Bei der Destillation von Phenol über Bleioxyd entsteht wesentlich Diphenylenoxyd. Bei der Destillation von Phenol mit Phosphorpentasulfid (124) entstehen Phenylsulfid, Diphenylendisulfid und Diphenol; mit Phosphortrisulfid (125) entstehen, neben wenig Phenylsulfid, Benzol und Triphenylphosphat. Wird Benzol mit Chorzinkammoniak (126) auf 280—300° erhitzt, so entsteht neben Diphenylamin und Phenyläther Anilin. Wird Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhitzt, so werden Rosolsäuren gebildet. Beim Erhitzen von Phenol mit Acetanhydrid und Chlorzink wird Phenaceteïn (128), $C_{16}H_{12}O_2$, ein in Wasser unlösliches, carminrothes Pulver, gebildet. Beim Behandeln von Phenol mit Acetessigäther und Schwefelsäure entsteht β-Methylcumarin (129). Ueber die Einwirkung von Kohlensäure, Chloroform, vierfach Chlorkohlenstoff etc. auf Phenol bei Gegenwart von Alkalien oder auf Phenolsalze s. Phenolsäuren.

Phenol wirkt ätzend auf die Haut. Innerlich genommen wirkt es giftig. Hunde werden von einigen Tropfen getödtet. Es geht in den Harn theils frei, theils als Phenylschwefelsäure, und in geringer Menge als Hydrochinon und Brenzcatechin über. Das Phenol wirkt stark antiseptisch.

Phenol giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche in verdünnten Lösungen (130) (bis $\frac{1}{2000}$) und bei Gegenwart von Alkohol nicht eintritt. Wird die wässrige Lösung (131) mit $\frac{1}{4}$ Vol. Ammoniak versetzt, dann mit einigen Tropfen Clorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk, 20 Thle. Wasser) erwärmt, so tritt je nach dem Phenolgehalt sofort oder nach einigen Minuten Blaufärbung ein. Salpetrige Säure haltende Quecksilbernitratlösung giebt beim Kochen einen gelben Nieder-

pag. 1763. 76) KREYSLER, Ber. 18, pag. 1718. 77) SCHWARZE, Journ. prakt. Chem. 10, pag. 233. 78) HERTKORN, Ber. 18, pag. 1679. 79) SCHUMANN, Ber. 21, pag. 1679. 80) SEIFERT, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 467 u. f. 81) CAHOURS, Ann. 92, pag. 316. 82) GUARESCHI, Ann. 171, pag. 142. 83) ORNDORFF, Ber. 21 (R.), pag. 889. 84) BROUGHTON, Ann. Suppl. 4. pag. 121. 85) PERKIN u. HOGDKINSON, Ber. 13, pag. 1869. 86) PREVOST, Journ. prakt. Chem. 4, pag. 379. 87) PERKIN, Ber. 22 (R.), pag. 746; Chem. soc. 1889, I, pag. 546. 88) CAHOURS, Compt. rend. 39, pag. 257. 89) KRAFFT u. BÜRGER, Ber. 17, pag. 1378. 90) SCHMITT, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 405. 91) KEMPF, Journ. prakt. Chem. 1, pag. 404. 92) HENTSCHEL, Journ. prakt. Chem. 27, pag. 41; Ber. 17, pag. 1287. 93) Ders., Ber. 16, pag. 2698. 94) TUTTLE, Jahresb. 1857, pag. 451. 95) SCHMITH u. CLAPARÈDE, Soc. 43, pag. 358. 96) NENCKI, Journ. prakt. Chem. 25, pag. 282. 97) STOOB u. SMITH, Ber. 17, pag. 1740. 98) WALLACH u. LIEBMANN, Ber. 13, pag. 507. 99) WESELSKY, Ber. 2, pag. 519. 100) KASINSKI, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 23. 101) ANSCHÜTZ u. WIRTZ, Ber. 18, pag. 1948. 102) HEINTZ, Jahresb. 1859, pag. 361. 103) FRITSCHE, Journ. pr. Chem. 20, pag. 269 u. f. 104) HANTZSCH, Ber. 19, pag. 1296. 105) GIACOSA, Journ. prakt. Chem. 19, pag. 369 u. f. 106) SAARBACH, Journ. prakt. Chem. 21, pag. 152 u. f. 107) HILL u. STEVENS, Ber. 17 (R.), pag. 486; Am. Journ. 6, pag. 187 u. f. 108) HARTMANN, Journ. prakt. Chem. 16, pag. 36. 109) GLADSTONE u. TRIBE, Chem. soc. 39,

schlag, welcher mit tiefrother Farbe in Salpetersäure löslich ist. Salicylsäure verhält sich jedoch ebenso. Bromwasser erzeugt eine gelblich weisse Fällung.

Zur quantitativen Bestimmung (133) wird Phenol mit Bromwasser, dessen Gehalt durch Jodkalium ermittelt ist, titrirt, und das überschüssige Brom mit Jodkalium oder einer Lösung von reinem Phenol bestimmt.

Verbindungen und Salze. Kaliumsalz (108), C_6H_5OK. Durch Auflösen von Kalium in Phenol im Wasserstoffstrome dargestellt, krystallisirt in hygroskopischen Nadeln, welche sich an der Luft rasch oxydiren. Bariumsalz, $(C_6H_5O)_2Ba + 2H_2O$. Krystallrinden. Aluminiumsalze. $(C_6H_5O)_3Al$ (109). Zerfällt bei der Destillation in Phenol, Phenyläther und einen bei 97° schmelzenden Körper $C_{12}H_{10}O$. $(C_6H_5O)_3Al_2Cl_3$ (110) entsteht durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine siedende Schwefelkohlenstofflösung von Phenol. Gelbes, durch Wasser zersetzliches Pulver, $(C_6H_5O)_3Al_2Br_3$. Amorphes Pulver. Thalliumsalz (111), C_6H_5OTl. In Wasser schwer lösliche Krystalle. Bleisalz (112), C_6H_5OPbO, wird beim Auflösen von Bleioxyd in Phenol gebildet. Durch Fällen von Phenollösung mit Bleiacetat entsteht das Salz, $4C_6H_5O \cdot 3PbO$. Quecksilbersalze, $(C_6H_5O)_2Hg \cdot Hg_2Cl_2 + 4H_2O$ (113), entsteht durch Zusatz von concentrirter Sublimatlösung zu einer Mischung von 2 Vol. Phenol, 1 Vol. Natronlauge und 10 Vol. Wasser. Weisses Pulver. Durch Zusatz von mit Salpetersäure angesäuerter Lösung von Quecksilbernitrat zu einer alkalischen Phenollösung entsteht ein gelbes, mikrokrystallinisches Doppelsalz (114). Kupfersalz (113), $(C_6H_5O)_2Cu \cdot Cu_2Cl_2 + 4H_2O$, entsteht aus Chlorkupfer und Phenol.

Anilinphenolat (134), $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$, bei mehrstündigem Kochen äquivalenter Mengen der beiden Körper entstehend, krystallisirt in glänzenden Tafeln, deren Schmelzpunkt zu 32°, 30, 8°, und 36—37° angegeben wird. Siedet bei 181°.

Aether. Die Phenoläther mit den Radikalen C_nH_{2n-1} sind flüssig.

Methyläther, Anisol, $C_6H_5OCH_3$, entsteht bei der Destillation von Anissäure oder Salicylsäuremethyläther mit Baryt, beim Erhitzen von Phenolkalium mit Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kalium, beim Ueberleiten von Chlormethyl über trockenes Natriumphenolat, welches auf 190—200° erhitzt ist. Aetherisch riechendes Oel; siedet (16) bei 154·3°. Spec. Gew. = 1·0110 bei 0° (16), = 0·86075 bei 155/4° (12). Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 936·300 Cal. (18), resp. 901·282 Cal. (19). Specifische Wärme ist von SCHIFF (21), Brechungsvermögen von NASINI und BERNHEIMER (20) bestimmt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird er in Phenol und Jodmethyl gespalten. Bei 380—400° zerfällt er in Phenol und Aethylen.

pag. 9; 41, pag. 7. 110) CLAUS u. MERCKLIN, Ber. 18, pag. 2933. 111) KUHLMANN, Jahresber. 1864, pag. 254. 112) CALVERT, Z. Chem. 1865, pag. 531. 113) POUCHET, Ber. 21, (R.), pag. 138, 114) MERCK, Ber. 22 (R.), pag. 227. 115) FLINK, Ber. 17 (R.), pag. 46. 116) DRECHSEL, Journ. prakt. Chem. 29, pag. 249; 38, pag. 65. 117) BARTOLI u. PAPASOGLI, Gaz. Chim. 14, pag. 90 u. f.; Ber. 17 (R.), pag. 572. 118) MARTINON, Ber. 18 (R.), pag. 379. 119) WURSTER, Ber. 20, pag. 2632. 120) HENRIQUES, Ber. 21, pag. 1619. 121) HANTSCH, Ber. 22, pag. 1239. 122) BARTH u. SCHREDER, Ber. 11, pag. 1332. 123) Dies., Ber. 12, pag. 417. 124) GRAEBE, Ann. 179, pag. 179. 125) GEUTHER, Ann. 221, pag. 55. 126) MERZ u. WEITH, Ber. 14, pag. 187. 127) SIEGFRIED, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 542. 128) RASINSKI, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 54. 129) PECHMANN u. DUISBERG, Ber. 16, pag. 2127. 130) SARAUW, Ber. 15, pag. 46. 131) SALKOWSKI, FRES. Zeitschr. 11, pag. 316. 132) ALMÈN, Jahresb. 1878, pag. 1079. 133) LANDOLT, Ber. 4, pag. 770; DEGENER, Journ. prakt. Chem. 17, pag. 390; KOPPESCHAAR, FRES. Zeitschr. 15, pag. 233; WEINREB u. BONDI, W. Mon. 6, pag. 506; R. 18 (R.), pag. 648; CHANDELON, Ber. 15, pag. 2395; KLEINERT, FRES. Zeitschr. 23, pag. 13; TOTH, FRES. Zeitschr. 25, pag. 162; BEKURTS, Ber. 20 (R.), pag. 600. 134) HÜBNER, Ann. 210, pag. 342; DALE u. SCHORLEMMER, Ann. 217, pag. 288; MYLIUS, Ber. 19, pag. 1002. 135) BAUMANN, Ber. 9, pag. 55. 136) Ders., Ber. 11, pag. 1907. 137) LEUCKART, Ber. 18, pag. 873. 138) ANSCHÜTZ u. EMERY, Ann. 253, pag. 105 u. f. 139) ANTENRIETH, Ann. 254, pag. 222 u. f. 140) ECKENROTH u. RÜCHEL, Ber. 23, pag. 693. 141) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 29 u. f.

Aethyläther, Phenetol, $C_6H_5OC_2H_5$.

Zur Darstellung (24) wird ein äquivalentes Gemisch von rohem, ätherschwefelsaurem Calcium oder Natrium mit Phenolnatrium, welches aus gleichen Volumen Phenol und Natronlauge von 1·33 spec. Gew. dargestellt ist, auf 150° erhitzt.

Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von gleichen Theilen Phenol und Phosphorsäureanhydrid (15) mit Aethylalkohol auf 200°. Siedet bei 170·3 (16); bei 171·5—172·5° (17) unter 762·3 Millim. Druck. Spec. Gew. = 0·9822 bei 0°; = 0·8196 bei 172·5/4°. Siedepunkte unter vermindertem Druck sind von KAHLBAUM (26), spec. Wärme von SCHIFF (21) bestimmt. Verbrennungswärme (19) = 1057·225 Cal.

Chloräthylphenyläther (42), $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2CH_2Cl$. Monokline, bei 25° schmelzende Tafeln. Siedet unter 754 Millim. Druck bei 221°.

Bromäthylphenyläther (43), $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2Br$, aus Phenolnatrium und Aethylenbromid dargestellt, bildet farblose, bei 39° schmelzende Krystalle von höchst charakteristischem Geruch. Siedet zwischen 140 und 150° unter Entwickelung von HBr. Mit Ammoniak entsteht Imidoaethylphenyläther (43), $(C_6H_5OCH_2CH_2)_2NH$. Dickes Oel, dessen Salze mit Ausnahme des Acetats schwer löslich sind. Salzsaures Salz, $C_{16}H_{19}NO_2 \cdot HCl$. Bei 213° schmelzende, seideglänzende Nadeln. Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{16}H_{19}NO_2 \cdot HBr$, schmilzt bei 216° unter Bräunung.

Amidoäthyläther (58), $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2NH_2$, entsteht beim Kochen von Phenoxäthylpthalaminsäure mit Salzsäure. Farbloses Oel. Salzsaures Salz krystallisirt in langen, bei 215° schmelzende Nadeln.

Tetrabromäthyläther (44), $C_6H_5O \cdot CHBrCBr_3$, aus Dibromvinyläther und Brom dargestellt, bildet scheinbar quadratische, bei 58—59° schmelzende Krystalle.

Pentabromäthyläther (44), $C_6H_5OC_2Br_5$, aus Brommethenylphenyläther und Brom dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden, bei 103—106° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Propyläther (45), $C_6H_5OC_3H_7$, siedet bei 190·5°. Spec. Gew. = 0·9639 bei 0°; 0·9686 bei 20°.

Isopropyläther (46), $C_6H_5OCH(CH_3)_2$, siedet bei 176°. Spec. Gew. = 0·958 bei 0°; 0·947 bei 12·5°.

Butyläther (45, 47), $C_6H_5O \cdot C_4H_9$, siedet bei 210·3. Spec. Gew. = 0·9500 bei 0°; 0·9388 bei 16°.

Isoamyläther (48), $C_6H_5O \cdot C_5H_{11}$, siedet bei 224—225°.

Heptyläther (45), $C_6H_5O \cdot C_7H_{15}$, siedet bei 266·8°. Spec. Gew. = 0·9319 bei 0°.

Octyläther (45), $C_6H_5O \cdot C_8H_{17}$, siedet bei 282·8°. Spec. Gew. = 0·9221 bei 0°.

Vinyläther (42), $C_6H_5O \cdot CH = CH_2$(?), siedet bei 170°.

Trichlorvinyläther (49), $C_6H_5OCCl = CCl_2$, aus Kaliumphenolat und C_2Cl_4, oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylacetat resp. Phenyloxyessigsäure dargestellt, schmilzt bei 25·5°.

Bromvinyläther (50), $C_6H_5OC_2H_2Br$, aus Acetylendibromid, $CHBr = CHBr$, Phenol und Kali dargestellt, ist ein dickes, in Kältemischung nicht erstarrendes, dem Geranium ähnlich riechendes Oel.

Dibromvinyläther (44), $C_6H_5O \cdot CH = CBr_2$(?), aus Tribromäthylen mittelst Phenol und Kali dargestellt, bildet warzige, bei 37—38° schmelzende Krystalle. Siedet unter geringer Zersetzung bei 240—250°.

Allylphenyläther (51), $C_6H_5O \cdot C_3H_5$, siedet bei 192—195°.

Dichlorallylphenyläther (49), $C_6H_5OC_3H_3Cl_2$, siedet im Vacuum bei 114—118°.

Bromallylphenyläther (42), $C_6H_5O \cdot CH_2—CBr=CH_2$, aus Bromallylbromid, $CH_2Br—CBr=CH_2$, und Phenolkalium dargestellt, siedet bei 240°. Spec. Gew. = 1·4028 bei 11°.

Brommethenylphenyläther (44), $C_6H_5O \cdot C \equiv CBr$. Flüssig. Verbindet sich mit 4 At. Brom.

Propargylphenyläther (42), $C_6H_5O \cdot C_3H_3$, siedet unter Zersetzung oberhalb 200°. Spec. Gew. = 1·246 bis 6°.

Methylendiphenyläther (52), $(C_6H_5O)_2CH_2$, aus Methylenbromid und Phenolkalium dargestellt, siedet bei 293—295°. Spec. Gew. = 1·1136 bei 18°.

Aethylendiphenyläther (53, 54), $(C_6H_5O)_2C_2H_4$, (analog dem vorigen aus Aethylenbromid dargestellt, bildet bei 98·5° resp. 95° schmelzende Krystalle. Giebt mit Brom ein unter 100° schmelzendes Tetrabromderivat.

Aethylenäthylphenyläther (52), $C_6H_5O \cdot CH_2CH_2OC_2H_5$, aus Chloräthylphenyläther mit alkoholischem Kali dargestellt, siedet bei 230°. Spec. Gew. = 1·018.

o-Ameisensäurephenyläther (55), $(C_6H_5O)_3CH$, entsteht beim Behandeln einer alkalischen Phenollösung mit Chloroform. Lange, farblose Nadeln oder durchsichtige Blättchen, deren Schmp. zu 70—71° (55) resp. 76—77° (56) angegeben wird. Siedet unter 50—55 Millim. Druck fast unzersetzt bei 260—270°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, heissem Alkohol und Benzol löslich. Wird beim Kochen mit Alkalien und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200° nicht zersetzt. Säuren bilden leicht Phenol und Ameisensäure.

Glycerinäther (57), $\begin{matrix} C_6H_5OCH_2 \\ C_6H_5OCH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$, entsteht aus Phenolkalium und symm. Dichlorhydrin. Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 80—81° schmelzenden Blättchen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol. Wird durch Kalilauge nur schwer zersetzt. Acetat, $(C_6H_5OCH_2)_2CHOCOCH_3$, bildet bei 70—71° schmelzende Krystalle. Triacetat ist ein gelbes Oel.

Phenolglycosid (59), $C_6H_5O \cdot C_6H_{11}O_5$, aus Kaliumphenylat und Acetochlorhydrose dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen, bitterschmeckenden, bei 171—172° schmelzenden Nadeln. Rechtsdrehend. Zerfällt durch Emulsin und beim Kochen mit verdünnten Alkalien in seine Componenten. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das in Nadeln krystallisirende Tetracetat, $C_6H_5O \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$.

Phenyläther, $C_6H_5OC_6H_5$. Derselbe entsteht bei der Destillation von Aluminiumphenylat (60), von Natriumphenylat (61) mit Natriummetaphosphat, von Natriumsalicylat (62) mit Triphenylphosphat, von Phenyl-p-Oxybenzoësäure (63), mit Baryt und von benzoësaurem Kupfer (64). Er bildet sich ferner beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat (65) mit Phenolkalium und von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid. Schmale, rektanguläre Tafeln oder Prismen, welche bei 28° schmelzen und nach Geranium riechen. Der Aether erstarrt schwer, siedet (66) bei 252—253°. In Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol. Der Aether ist eine ungemein beständige Verbindung, welche durch Jodwasserstoff bei 250°, durch Chromsäure, durch Glühen mit Zinkstaub nicht verändert wird.

Dibromäther (65), $(C_6H_4Br)_2O$. Lange, glimmerartige, bei 58·5° schmelzende Blättchen.

Dinitroäther (65), $(C_6H_4NO_2)_2O$. Lange, bei 135° schmelzende Nadeln.

Diamidoäther (65), $(C_6H_4NH_2)_2O$. Bei 185° schmelzende Schuppen.

Aether des Phenols mit anorganischen Säureradikalen.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5OSO_2OH$, findet sich normal im Pferdeharn (135), in kleinen Mengen im Menschen- und Hundeharn. Phenol geht, innerlich genommen, in Phenylschwefelsäure über.

Zur Darstellung (136), werden 100 Thle. Phenol, 60 Thle. Kali und 80—90 Thle. Wasser auf 60—70° erwärmt und dann 125 Thle. feingepulvertes Kaliumpyrosulfat eingetragen. Die Masse wird unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden auf 60—70° erwärmt, dann mit siedendem, 95proc. Alkohol extrahirt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Salz durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Säure ist sehr unbeständig.

Das Kaliumsalz, $C_6H_5OSO_2OK$, krystallisirt aus Alkohol bei 60° in rhombischen Tafeln. Löslich in 7 Thln. Wasser von 15°. Sehr beständig gegen Alkalien; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$. Wird das Salz auf 150° erhitzt, so geht der grösste Theil in p-phenolsulfonsaures Kalium über.

Borsäurephenyläther (67). Beim Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Phenol entsteht je nach den Bedingungen der Reaction Phenyltriborat oder ein Gemisch desselben mit Phenylborat. Letzteres zerfällt bei 350° in Triborat und Tetraphenyldiborat.

Phenylborat, $C_6H_5 \cdot BO_2$, ist bei 20° eine terpentinartige Substanz.

Phenyltriborat, $C_6H_5B_3O_5$. Orangefarbene, glasige Masse.

Tetraphenyldiborat, $(C_6H_5)_4B_2O_5$. Gelbgrüne, dichroïtische Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·124 bei 0°; 1·106 bei 20°.

Phosphorigsäurephenyläther. Aus Phenol und Phosphortrichlorid entsteht je nach den angewandten Mengenverhältnissen eine der drei unten beschriebenen Verbindungen. Dieselben können durch Fractioniren unter vermindertem Druck isolirt werden.

Phenylphosphorigsäuredichlorid (68, 69), $C_6H_5OPCl_2$. Stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 216° unter Zersetzung siedet. Siedet unter 11 Millim. Druck bei 90° unzersetzt. Spec. Gew. = 1·348 bei 18°; 1·3543 bei 20·4°. Wird durch Wasser leicht zerlegt. Giebt mit Chlor ein krystallinisches Additionsprodukt, $C_6H_5PCl_4$.

Diphenylphosphorigsäurechlorid, $(C_6H_5O)_2PCl$. Farblose Flüssigkeit. Siedet unter 731 Millim. Druck bei 295°; unter 221 Millim. Druck bei 172°. Spec. Gew. = 1·221 bei 18°. Wird durch Wasser zersetzt.

Phosphorigsäuretriphenyläther (68, 69), $(C_6H_5O)_3P$. Farblose Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung oberhalb 360°; unter 11 Millim. Druck bei 220° unzersetzt. Spec. Gew. = 1·184 bei 18°. Erstarrt im Gemisch von fester Kohlensäure und Aether glasig. Ist an trockener Luft beständig und nicht oxydirbar; an feuchter Luft zerfällt er. Durch Aufnahme von Brom entsteht das

Dibromid (68), $(C_6H_5O)_3PBr_2$. Kleine, gelbrothe rechteckige Tafeln, welche an der Luft zerfliessen.

Phosphorsäurephenyläther. Phenylphosphorsäure, $C_6H_5OPO(OH)_2$. Dieselbe entsteht neben Diphenylphosphorsäure (70) bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol, und kann durch Sättigen der wässrigen Lösung mit Kupferoxydhydrat als schwer lösliches Kupfersalz niedergeschlagen werden. Sie wird am besten aus dem Phenylphosphorsäurechlorid (71, 72) mit Wasser bei 50° dargestellt. Krystallisirt aus Chloroform in luftbeständigen (72) Nadeln, welche bei 97—98° schmelzen. Nicht unzersetzt destillirbar, zerfällt dabei in Phenol und Metaphosphorsäure. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, weniger in Chloroform. Salze krystallisiren. Das in Wasser schwer lösliche Kupfersalz, $C_6H_5OPO_3Cu$, bildet lichtblaue Blättchen.

Phenylphosphorsäurechlorid (71, 72), $C_6H_5OPOCl_2$. Zur Darstellung trägt man 1 Mol. Phenol in kleinen Mengen in Phosphoroxychlorid, und trennt es von dem zugleich entstandenen Diphenylphorphorsäurechlorid und Triphenylphosphat durch fractionirte Destillation. Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 141° siedet.

Diphenylphosphorsäure (71, 72), $(C_6H_5O)_2POOH$, entsteht aus dem Chlorid mit Wasser und durch Zersetzung des Triphenylphosphats mit der berechneten Menge Alkali. Ist schwer zum Krystallisiren zu bringen und schmilzt bei 56°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich. Barium- und Silbersalz sind krystallinisch.

Diphenylphosphorsäurechlorid (71, 72), $(C_6H_5O)_2POCl$. Dickflüssiges

Oel, welches unter 272 Millim. Druck bei 314—316° (71); unter 216 Millim. Druck bei 275° siedet.

Triphenylphosphorsäureäther (71), $(C_6H_5O)_3PO$, bildet sich neben Chlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (73) aut Phenol.

Zur Darstellung (72, 74, 75), werden 3 Mol. Phenol mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid erhitzt event. unter Zusatz von etwas Chlorzink, mit Natronlauge behandelt, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet.

Krystallisirt aus ligroïnhaltigem Aether (75), in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 45° schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Alkohol. Krystallisirt unverändert aus concentrirter Schwefelsäure. Bei der Destillation mit Cyankalium oder Ferrocyankalium entsteht Benzonitril (75), neben Phenol und anderen Produkten. Beim Erhitzen mit Schwefelkalium entsteht neben Phenol

Triphenylthiophosphorsäureäther (76, 138), $(C_6H_5O)_3PS$, welcher auch beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (77) gebildet wird. Seideglänzende Nadeln, welche bei 49° schmelzen und an der Luft gelb werden. Siedet unter Zersetzung oberhalb 360°, unter 11 Millim. Druck bei 245°. Spec. Gew. = 1·23411 bei 20°/4°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether.

Triphenyltrithiophosphorsäureäther (77), $(C_6H_5S)_3PO$, aus Thiophenol und $POCl_3$ dargestellt, krystallisirt in Prismen. Schmilzt bei 72° und destillirt nicht unzersetzt

Triphenylperthiophosphorsäureäther (77), $(C_6H_5S)_3PS$, analog dem vorigen mit $PSCl_3$ dargestellt, bildet seideglänzende, bei 86° schmelzende Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig.

Phenylthiophosphorsäurechlorid (138), $C_6H_5OPSCl_2$, siedet unter 11 Millim. Druck bei 119—120°. Spec. Gew. = 1·40593 bei 20°/4°.

Diphenylthiophosphorsäurechlorid (138), $(C_6H_5O)_2PSCl$. Bei 63—64° schmelzende Nadeln.

Tetraphenylkieselsäureäther (78), $(C_6H_5O)_4Si$.

Man mischt 30 Thle. Siliciumtetrachlorid mit 100 Thln. geschmolzenem Phenol, erhitzt zuerst 4—5 Stunden auf 60°, dann auf 220—225° und fractionirt, wobei der Aether zwischen 417—420° übergeht.

Lange, bei 47—48° schmelzende Prismen. Sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform etc. löslich. Wird durch Wasser und kochenden Alkohol zersetzt.

Tetraphenyltitansäureäther. Die Salzsäureverbindung, $(C_6H_5O)_4Ti \cdot HCl$, entsteht durch Eintragen von 1 Mol. Titantetrachlorid in eine Lösung von 4 Mol. Phenol in Benzol. Dunkelrothe Krystalle, welche an feuchter Luft rasch zersetzt werden.

Aether des Phenols mit organischen Säureradikalen. Die Phenoläther (80) der Fettsäuren bilden sich allgemein beim Zusammenbringen von 3 Mol. Säure, 3 Mol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid, wobei die Reaction bei möglichst gemässigter Temperatur und sehr langsam zu leiten ist.

Ameisensäureäther (80), C_6H_5OCOH. Oel, welches unter starker Zersetzung bei 179—180° siedet.

Essigsäureäther, $C_6H_5OCOCH_3$, wurde zuerst aus Phenol und Acetylchlorid dargestellt. Er entsteht ferner beim Kochen von Acetamid (82) mit Phenol, beim Kochen von Triphenylphosphorsäureäther (76) mit Natriumacetat und Alkohol, beim Erwärmen von Diazobenzolnitrat (83) mit Eisessig aut 70°, und Erhitzen von Bleiacetat (84) mit Phenol und Schwefelkohlenstoff auf 170°. Siedet bei 193°; unter 734 Millim. Druck bei 195°. Spec. Gew. = 1·074. Wird

durch Kalilauge leicht in Phenol und Essigsäure, durch Kaliumsulfhydrat in ersteres und Thiacetsäure übergeführt. Natrium (85) liefert Essigäther, Essigsäure, Phenol, Salicylsäure und zwei Körper $C_{15}H_{12}O_3$ (Schmp. 48°) und $C_{18}H_{14}O_4$ (Schmp. 138°).

Chloressigäther (86), $C_6H_5OCOCH_2Cl$. Bei 40·2° schmelzende Nadeln. Siedet bei 230—235°.

Amidoessigäther (86), $C_6H_5OCOCH_2NH_2$. Nadeln. Reagirt schwach sauer.

Propionsäureäther (87), $C_6H_5OCOC_2H_5$, entsteht neben Propionylphenol, $C_6H_4\begin{matrix}<OH\\<COC_2H_5\end{matrix}$, beim Destilliren von Phenol mit überschüssigem Propionylchlorid. Prismen, welche bei 20° schmelzen. Siedet bei 212°.

Buttersäureäther (87), $C_6H_5OCOC_3H_7$, wie der obige neben Butyrylphenol entstehend, siedet bei 227—228°.

Oenanthsäureäther (88), $C_6H_5OCOC_6H_{13}$. Siedet bei 275—280°.

Caprylsäureäther (88), $C_6H_5OCOC_7H_{15}$. Siedet bei 300°.

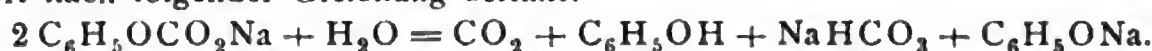
Laurylsäureäther (89), $C_6H_5OCOC_{11}H_{23}$. Perlmutterglänzende, bei 24·5° schmelzende Blättchen. Siedet unter 15 Millim. Druck bei 120°.

Myristinsäureäther (89), $C_6H_5OCOC_{13}H_{27}$. Schmilzt bei 36° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 230°.

Palmitinsäureäther (89), $C_6H_5OCOC_{15}H_{31}$. Schmilzt bei 45° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 249·5°.

Stearinsäureäther (89), $C_6H_5OCOC_{17}H_{35}$. Schmilzt bei 52° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 267°.

Phenylkohlensäure (90), C_6H_5OCOOH. Das Natriumsalz $C_6H_5OCO_2Na$ entsteht durch wochenlang fortgesetztes Ueberleiten von trockener Kohlensäure über trockenes Phenolnatrium. Trockenes, weisses Pulver, welches mit Wasser sofort nach folgender Gleichung zerfällt:



$$2\,C_6H_5OCO_2Na + H_2O = CO_2 + C_6H_5OH + NaHCO_3 + C_6H_5ONa.$$

Beim Erhitzen auf 120° zerfällt es in Kohlensäure und Phenolnatrium. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120—130° wird es quantitativ in Mononatriumsalicylat übergeführt.

Kohlensäurediphenyläther, $(C_6H_5O)_2CO$, entsteht beim Erhitzen von 3 Thln. Phenol mit 2 Thln. Kohlenoxychlorid (91) auf 140—150°, und beim Einleiten von Kohlenoxychlorid (92) in eine verdünnte Lösung von Phenolnatrium. Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 78 resp. 88° schmelzenden Nadeln. Siedet bei 301—302°. Unlöslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich. Liefert beim Erhitzen (93) mit der äquivalenten Menge Alkali auf 200° in einer indifferenten Atmosphäre Salicylsäure. Beim Zusammenreiben mit Natriumalkoholat (80) in der Kälte entsteht Phenolnatrium und Diäthylcarbonat. Mit Ammoniak und Aminen entstehen Harnstoffe (140). Brom liefert einen bei 169° schmelzenden Dibromdiphenyläther, $(C_6H_4BrO)_2CO$.

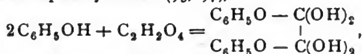
Carbaminsäurephenyläther (91), $C_6H_5OCONH_2$. Zur Darstellung leitet man Ammoniak in die ätherische Lösung von Chlorkohlensäurephenyläther, welcher bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Phenol bei 140° neben Kohlensäureäther erhalten wird. Entsteht auch bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid (141) auf Phenol. Blättchen, welche bei 140° schmelzen.

Allophansäurephenyläther (94), $C_6H_5OCONHCONH_2$, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol. Krystallisirt aus Alkohol.

Carbanilidsäurephenyläther (137), $C_6H_5OCONHC_6H_5$, durch Vereinigung von Phenylcarbimid mit Phenol am besten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt, bildet bei 126° schmelzende Nadeln.

Oxalsäurediphenyläther (96), $(C_6H_5O)_2C_2O_2$, durch Erwärmen von gleichen Theilen Phenol, wasserfreier Oxalsäure und Phosphoroxychlorid dargestellt, krystallisirt in Prismen, welche bei 130° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht, in Aether wenig löslich.

Orthooxalsäurephenyläther (95, 97),



$$2C_6H_5OH + C_2H_2O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5O - C(OH)_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5O - C(OH)_2 \end{array},$$

entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Aurin, beim Destilliren gleicher Moleküle Phenol und wasserfreier Oxalsäure und beim Auflösen derselben in Eisessig. Blättchen, welche bei 126—127° schmelzen. Siedet bei 170—180° unter Zersetzung. Zersetzt sich mit Wasser, Aether und Alkohol. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure Aurin.

Oxaminsäurephenyläther (98), $C_6H_5OCOCONH_2$, aus Oxamethanchlorid und Phenol dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 132°.

Bernsteinsäurediphenyläther (99, 100), $(C_6H_5O)_2(CO)_2C_2H_4$, entsteht aus Succinylchlorid und Phenol oder aus Phenol, Bernsteinsäure und $POCl_3$. Perlmutterglänzende, bei 118° schmelzende Blättchen. Siedet bei 330°.

Fumarsäurediphenyläther (101), $(C_6H_5O)_2(CO_2)_2C_2H_2$, entsteht aus Fumarsäurechlorid und Phenol und krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 161° schmelzenden Nadeln. Bei raschem Erhitzen destillirt ein Theil unzersetzt, ein anderer zerfällt in Stilben und Kohlensäure. Bei langsamem Erhitzen erfolgt vollständige Zersetzung, zunächst in Zimmtsäurephenyläther und Kohlensäure, dann in Stilben und Kohlensäure.

Citronensäuretriphenyläther (80), $(C_6H_5O)_3C_6H_5O_4$, entsteht aus 1 Vol. neutralem Natriumcitrat, 3 Vol. Phenol und 1 Mol. Phosphoroxychlorid. Krystallisirt in farblosen, bei 124° schmelzenden, in Wasser nicht, in heissem, absolutem Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Phenoläther der Alkoholsäuren.

Phenoxyessigäure, $C_6H_5OCH_2CO_2H$, entsteht aus Phenolnatrium und Chloressigssäure (102) bei 150°, beim Kochen von Phenolacetessigäther (104), $CH_3COCH(OC_6H_5)CO_2C_2H_5$, mit Kalilauge und beim Erhitzen von Tribromäthylen (44) mit Alkohol, Kali und Phenol.

Zur Darstellung (103) wird ein Gemisch von 12 Thln. monochloressigsaurem Natrium mit 10 Thln. Phenolnatrium gelinde in einer Pfanne erhitzt, und das gebildete Natriumsalz mit Salzsäure zerlegt.

Die Säure krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln oder Blättchen, welche bei 96° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, wenig in kaltem (1 Thl. in 10 Thln. H_2O), reichlicher in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelbe Färbung. Das elektrische Leitungsvermögen ist von OSTWALD bestimmt. Die Salze (103, 105) krystallisiren gut.

Kupfersalz, $(C_6H_5OCH_2CO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet schwer lösliche Krystalle.

Methyläther (103), $C_6H_5OCH_2CO_2CH_3$. Siedet bei 245°. Spec. Gew. = 1·15 bei 17·5°.

Aethyläther (103), $C_6H_5OCH_2CO_2C_2H_5$. Siedet bei 251°. Spec. Gew. = 1·104 bei 17·5°.

Amid (103), $C_6H_5OCH_2CONH_2$. Lange, bei 101·5° schmelzende Nadeln. Schwer in kaltem Wasser löslich.

Thioamid (193), $C_6H_5OCH_2CSNH_2$. Farblose, rhombische, bei 111° schmelzende Prismen.

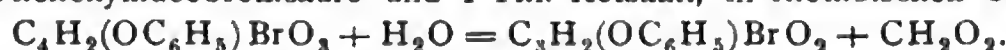
Nitril (103), $C_6H_5OCH_2CN$. Zimmtartig riechendes, bei 235—238° siedendes Oel. Spec. Gew. = 1·09 bei 17·5°.

α-Phenoxypropionsäure (106), $C_6H_5OCH{<}{CH_3 \atop CO_2H}$, entsteht beim Verdampfen einer wässrigen Lösung von 25 Grm. α-chlorpropionsaurem Natrium mit 24 Grm. Phenolnatrium. Lange, in kaltem Wasser kaum, in heissem, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, welche bei 112—113° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt. Salze krystallisiren gut.

Aethyläther (106), $C_9H_9O_3 \cdot C_2H_5$. Siedet bei 243—244°. Spec. Gew. = 1·360 bei 17·5°.

Amid (106), $C_9H_9O_2 \cdot NH_2$. Bei 130° schmelzende Nadeln.

Phenoxybromakrylsäure (107), $CHBr = C{<}{OC_6H_5 \atop CO_2H}$. Das Kaliumsalz, $C_9H_6BrO_3K$, scheidet sich beim Vermischen der heissen, wässrigen Lösung von 1 Thl. Phenoxymucobromsäure und 1 Thl. Aetzkali, in rhombischen Tafeln ab:



$$C_4H_2(OC_6H_5)BrO_3 + H_2O = C_3H_2(OC_6H_5)BrO_2 + CH_2O_2.$$

Die Säure bildet seideglänzende, bei 138° schmelzende Nadeln, selbst in heissem Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Calciumsalz, $(C_9H_6BrO_3)_2Ca + 5H_2O$, und Bariumsalz, $(C_9H_6BrO_3)_2Ba + 5H_2O$, bilden in Wasser leicht lösliche Nadeln resp. Prismen.

β-Phenoxycrotonsäure (139), $C_6H_5O \cdot C(CH_3) = CH - CO_2H$, aus β-chlorcrotonsaurem und β-chlorisocrotonsaurem Natrium und Phenolnatrium bei 140° entstehend, bildet bei 149—150° schmelzende Nadeln.

Phenoxymucobromsäure (107), $CHO - CBr = C{<}{OC_6H_5 \atop CO_2H}$.

Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen einer Lösung von 25 Grm. Phenol, 17·5 Grm. Kali in 30 Grm. Wasser mit 20 Grm. Mucobromsäure, und scheidet sich in rhombischen Krystallen ab.

Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen, flachen, bei 104—105° schmelzenden Prismen. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, löslich in heissem Benzol und Cloroform, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

Bariumsalz, $(C_{10}H_6BrO_4)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in rhombischen Blättern.

Phenoxybrommaleïnsäure (107), $C_4H_2(OC_6H_5)BrO_4$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Phenoxymucobromsäure mit Silberoxyd, wobei letzteres reducirt wird. Verfilzte, bei 103—104° schmelzende Nadeln, welche schon beim Trocknen theilweise in Anhydrid übergehen.

Substitutionsprodukte des Phenols.*)

Chorphenole, $C_6H_4Cl \cdot OH$. 1. o-Chlorphenol entsteht durch Einwirkung von Kupferchlorür und Kaliumnitrit auf o-Amidophenol (1), aus o-Chlor-

*) 1) SANDMEYER, Ber. 17, pag. 2651. 2) BEILSTEIN und KURBATOW, Ann. 176, pag. 39. 3) FAUST u. MÜLLER, Ann. 173, pag. 303. 4) KRAMERS, Ann. 173, pag. 331. 5) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 45. 6) UHLEMANN, Ber. 11, pag. 1161. 7) DUBOIS, Zeitschr Chem. 1866, pag. 705. 8) Das. 1867, pag. 205. 9) SCHMITT, Ber. 1, pag. 67. 10) BEILSTEIN u. KURBATOW, Ann. 176, pag. 30. 11) FAUST, Ber. 6, pag. 1022. 12) PETERSEN, Ber. 6, pag. 1399. 13) BARBAGLIA und KEKULÉ, Ber. 5, pag. 875. 14) KEKULÉ, Ber. 6, pag. 943. 15) HENRY, Ber. 2, pag. 710. 16) SEIFART, Ann. Suppl. 7, pag. 203. 17) CHANDELON, Ber. 16, pag. 1752. 18) LAURENT, Ann. 23, pag. 60. 19) FISCHER, Ann. Suppl. 7, pag. 180. 20) LAURENT, Ann. 43, pag. 209. 21) FAUST, Ann. 149, pag. 149 u. f. 22) CHANDELON Bull. 38, pag. 123. 23) DACCOMO, Ber. 18, pag. 1163. 24) SCHULTZ u. LEVY, Ann. 210, pag. 160. 25) LAMPERT, Journ. pr. Chem. 33, pag. 371 u. f. 26) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1908. 27) BENEDICKT, Mon. 4, pag. 233 u. f. Ber. 16, pag. 1229. 28) ERDMANN, Journ. pr. Chem. 22,

anilin (2) und salpetriger Säure und, neben p-Chlorphenol, beim Chloriren von Phenol (3). Unangenehm riechendes Oel, welches im Kältegemisch (4) erstarrt und dann bei + 7° schmilzt. Siedet bei 175—176° (i. D.) resp. 170—172° (1). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Brenzcatechin.

Methyläther, $C_6H_4Cl \cdot OCH_3$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Guajacol und von Jodmethyl auf o-Chlorphenolkalium. Schweres Oel.

Aethyläther, $C_6H_4Cl \cdot OC_2H_5$, siedet bei 208—208·5°.

2. m-Chlorphenol (5, 6), entsteht aus Chloranilin und salpetriger Säure. Bei 28·5° schmelzende Krystalle. Siedet bei 214° (im Dampf).

3. p-Chlorphenol, entsteht durch Einwirkung von Chlor (7) oder Sulfurylchlorid (8) auf Phenol, durch trockne Destillation von p-Diazophenol-Platinchlorid (9) und aus p-Chloranilin (10) mittelst salpetriger Säure. Krystalle, welche bei 37° schmelzen. Siedet bei 217°. Geruch unangenehm und haftend. In Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Durch Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin (11) und Hydrochinon (12).

Methyläther (10, 15), p-$C_6H_4Cl \cdot OCH_3$, siedet bei 198—202.

Aethyläther (10), p-$C_6H_4Cl \cdot OC_2H_5$. Krystalle, welche bei 21° schmelzen. Siedet bei 210—212°.

Chlorphenylphosphorsäure (13), $PO{OC_6H_4Cl \atop (OH)_2}$, aus dem Chlorid und Wasser dargestellt, bildet bei 80—81° schmelzende Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Salze sind krystallinisch.

Chlorphenylphosphorsäurechlorid (13, 14), $PO{OC_6H_4Cl \atop Cl_2}$, entsteht neben Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und p-Dichlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Phenolsulfonsäure. Siedet bei 265°.

Dichlorphenole, $C_6H_3Cl_2 \cdot OH$. 1. $C_6H_3 \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{6}{Cl}$, entsteht aus Dichlor-p-Amidophenol (16) (Schmp. 165—166°), mittelst salpetriger Säure, und neben dem folgenden durch Einwirkung von Natriumhypochlorid auf wässerige Phenollösung. Weisse, feine Nadeln, welche bei 65° schmelzen. Siedet bei 218—220° In Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

2. $C_6H_3 \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{4}{Cl}$ (18, 19), entsteht durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in Phenol. Krystallisirt in langen, sechsseitigen Nadeln, welche bei 43° schmelzen. Siedet bei 209—210°. Hat einen unangenehm haftenden Geruch. Leicht löslich

pag. 272. 29) SCHÜTZENBERGER, Jahresb. 1865, pag. 525. 30) WEBER u. WOLFF, Ber. 18, pag. 335. 31) MERZ und WEITH, Ber. 5, pag. 485. 32) BENEDIKT u. SCHMIDT, W. Mon. 4, pag. 604—9. 33) BEILSTEIN, Ber. 11, pag. 2182. 34) LANGER, Ann. 215, pag. 121. 35) FITTIG u. MAGER, Ber. 8, pag. 362. 36) HÜBNER u. BRENKEN, Ber. 6, pag. 171. 37) FITTIG und MAGER, Ber. 7, pag. 1175. 38) HAND, Ann. 234, pag. 129 u. f. 39) GRÜNLING, Jahresb. 1884, pag. 900; LÜDEKE, Ann. 234, pag. 142. 40) WERNER, Ber. 17 (R.), pag. 298; Ann. chim. et phys. (6) 3, pag. 567. 41) BERTHELOT u. WERNER, Ann. chim. et phys. (6), 3, pag. 565. 42) MICHELIS u. WEITZ, Ber. 20, pag. 48. 43) HENRY, Ber. 2, pag. 711. 44) BLAU, Ber. 20 (R.), pag. 712. 45) LIPPMANN, Jahresb. 1870, pag. 448. 46) SILVA, Z. Chem. 1870, pag. 250. 47) GLUTZ, Ann. 143, pag. 193. 48) FRITSCHE, Journ. pr. Chem. 20, pag. 295. 49) SAARBACH, Journ. pr. Chem. 21, pag. 157. 50) BAEYER, Ann. 202, pag. 157. 51) MÖHLAU, Ber. 15, pag. 2494. 52) KÖRNER, Ann. 137, pag. 205. 53) PERATONER, Ber. 20 (R.), pag. 211; Gaz. chim. 16, pag. 401—404. 54) LIPPMANN, Jahresb. 1870, pag. 739. 55) BLAU, W. Mon. 7, pag. 621 u. f. 56) MÖHLAU u. OEMICHEN, Journ. pr. Chem. 24, pag. 482 u. f. 57) KÖRNER, Ann. 137, pag. 208; LAURENT, Ann. 43, pag. 212. 58) v. SCHMIDT, Ber. 11, pag. 857. 59) SINTENIS, Ann. 161, pag. 340. 60) POST, Ann. 205, pag. 66. 61) LEVY u. SCHULTZ, Ber. 13, pag. 1429. 62) SALZMANN, Ber. 20, pag. 1997. 63) BENEDIKT u. v. SCHMIDT, Ber. 16,

in Alkohol, Aether etc., unlöslich in Wasser. Mit Phosphorpentachlorid entsteht bei 16° schmelzendes Trichlorbenzol.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_3Cl_2O\cdot NH_4$, welches bereits an der Luft alles Ammoniak verliert, und das Kaliumsalz, $C_6H_3Cl_2O\cdot K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisiren in Tafeln. Blei- und Silbersalz sind amorph. Methyläther (250), $C_6H_3Cl_2OCH_3$. Bei 27—28° schmelzende Nadeln. Siedep. bei 232—233°.

Aethyläther (19), $C_6H_3Cl_2O\cdot C_2H_5$, siedet bei 236—237°.

Acetat (19), $C_6H_3Cl_2O\cdot COCH_3$, siedet bei 244—245°.

Trichlorphenole, $C_6H_2Cl_3\cdot OH$. 1. $C_6H_2\cdot \underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$, entsteht durch Einwirkung von Chlor (20) auf Phenol, die beiden Chlorphenole und verschiedene aromatische Substanzen, z. B. Anilin, Indigblau, Phenolsulfonsaure u. a. Zur Darstellung (21, 22), wird eine wässrige Lösung von Phenol mit Natriumhypochloritlösung behandelt. Farblose Nadeln oder gerade, rhombische Säulen, welche bei 67—68° schmelzen. Siedet bei 243·5—244·5°. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. 1000 Thle. Wasser (23) lösen bei 11·2° 0·510; bei 25·4° 0·858; bei 96° 2·430 Thle. Trichlorphenol. Durch Eisenchlorid (23) wird es in Tetrachlorbenzol (Schmp. 50—51°), durch kalte, rauchende Salpetersäure in Dichlorchinon, durch chlorsaures Kalium und Salzsäure oder durch Chromsäure (24) und Eisessig in Tetrachlorchinon übergeführt.

Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl_3O\cdot NH_4$. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht lösliche Nadeln. Bleisalz, $C_6H_2Cl_3O\cdot Pb$. Feine Prismen. Bleizucker scheidet aus einer alkoholischen Lösung von Trichlorphenol das Salz $4(C_6H_2Cl_3OPb) + PbO$ als Krystallpulver aus. Kaliumsalz, $C_6H_2Cl_3O\cdot K + \frac{1}{2}H_2O$, Bariumsalz, $(C_6H_2Cl_3O)_2Ba + 4H_2O$, und Magnesiumsalz, $(C_6H_2Cl_3O\cdot)_2Mg + 2H_2O$, bilden schwer lösliche Blättchen.

Methyläther, $C_6H_2Cl_3OCH_3$. Bei 60·5 schmelzende Nadeln. Siedet bei 240° unter 738 Millim. Druck.

Aethyläther (21), $C_6H_2Cl_3O\cdot C_2H_5$. Bei 43—44° schmelzende Prismen.

Essigsäureäther (19), $C_6H_2Cl_3O\cdot COCH_3$, siedet bei 261—262°.

Propionsäureäther (23), $C_6H_2Cl_3O\cdot COC_2H_5$, siedet bei 262·5—264·5°.

Buttersäureäther (23), $C_6H_2Cl_3O\cdot COC_3H_7$, siedet bei 272—275°.

Valeriansäureäther (23), $C_6H_2Cl_3O\cdot COC_4H_9$, siedet bei 281—284°.

2. $C_6H_2\cdot \underset{1}{OH}\cdot \underset{2}{Cl}\cdot \underset{3}{Cl}\cdot \underset{5}{Cl}$ oder $C_6H_2\cdot \underset{1}{OH}\cdot \underset{2}{Cl}\cdot \underset{3}{Cl}\cdot \underset{6}{Cl}$. Dasselbe entsteht durch Kochen von Trichlorparadiazophenol (25) mit absolutem Alkohol, und aus Trichlordiazobenzol (26). Krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden

pag. 2513. 64) Reineke, Zeitschr. chem. 1866, pag. 366. 65) Daccomo, Ber. 18, pag. 1174. 66) Benedikt, Ann. 199, pag. 127; Wien. Mon. 1, pag. 360 u. f. 67) Werner, Ber. 18 (R.), Ann. 137, pag. 246; Compt. rend. 100, pag. 6. 68) Werner, Ber. 19 (R.), pag. 867. 69) Körner, pag. 209 u. f. 70) Benedikt, Wien. Mon. 1, pag. 361. 71) Ders., Wien. Mon. 4, pag. 235. 72) Körner, Ann. 137, pag. 213; Zeitschr. Chem. 1866, pag. 662; 1868, pag. 323. 73) Lobanoff, Ber. 6, pag. 1251. 74) Willgerodt, Journ. pr. Chem. 37, pag. 446. 75) Schall, Ber. 16, pag. 1897. 76) Ders., Ber. 20, pag. 3362. 77) Nölting u. Wrzesinski, Ber. 8, pag. 820. 78) Nölting und Stricker, Ber. 20, pag. 3018. 79) Neumann, Ann. 241, pag. 66 u. f. 80) Hlasiwetz u. Weselsky, Ber. 2, pag. 524. 81) Messinger u. Vortmann, Ber. 22, pag. 2312. 82) Schützenberger, Jahresb. 1865, pag. 524. 83) Willgerodt, Journ. pr. Chem. 37, pag. 446. 84) Lautemann, Ann. 120, pag. 307. 85) Kekulé, Ann. 137, pag. 213. 86) Lampert, Journ. pr. Chem. 33, pag. 390. 87) Hoffmann. Ann. 103, pag. 347; Fritsche, Ann. 110, pag. 150. 88) Nölting und Wild, Ber. 18, pag. 1338. 89) Deninger, Journ. pr. Chem. 40, pag. 296. 90) Ber. 21 (R.), pag. 493. 91) Engelhardt u. Latschinoff, Zeitsch. Chem. 1870, pag. 230 u. f. 92) Zinke u. Walker, Ber. 5, pag. 116. 93) Laubenheimer, Ber. 9, pag. 1828. 94) Schmitt u. Cook, Kekulé, Lehrbuch III, pag. 40. 95) Neumann, Ber. 18, pag. 3320. 96) Natanson, Ber. 13, pag. 416; Fittig, Ber. 13, pag. 711; Weselsky, Ber. 8, pag. 98.

Nadeln, welche bei 53—54° schmelzen. Siedet bei 252—253°. Mit Wasserdämpfen destillirbar. In heissem Wasser etwas, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Aether, Petroläther löslich. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht Pentachlorbenzol.

Aethyläther (25), $C_6H_2Cl_3O \cdot C_2H_5$. Siedet bei 245—246°.

Essigäther (25), $C_6H_2Cl_3O \cdot COCH_3$. Siedet bei 258—259°.

Tetrachlorphenol, C_6HCl_4OH. Der Methyläther (250) entsteht beim Chloriren von Anisol bei Gegenwart von Jod. Nadeln. Siedet bei 278° unter 745·8 Millim. Druck.

Trichlorphenolchlor (27), $C_6H_2 \cdot \underset{1}{OCl} \cdot \underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf in Salzsäure suspendirtes Trichlorphenol vom Schmp. 67—68°. Glänzende, trimetrische Säulen, welche bei 119° schmelzen. Siedet unzersetzt. Durch concentrirte Kalilauge wird es blau gefärbt und liefert beim Kochen neben einem amorphen Körper Trichlorphenol. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Salzsäureentwickelung Trichlorphenol und Chloranil.

Pentachlorphenol, $C_6Cl_5 \cdot OH$. Dasselbe entsteht durch Chloriren von Phenol oder Trichlorphenol bei Gegenwart von Chlorjod (29) oder Antimontrichlorid (31, 32) durch Einwirkung von Chlor auf Isatin (28) und durch Erhitzen von Perchlorbenzol (30) mit Aetznatron und Glycerin auf 250—280°. Glänzende Nadeln oder Säulen, welche bei 187—188° schmelzen. Ist sublimirbar, siedet jedoch nicht unzersetzt. Riecht in der Hitze stechend und reizt zum Husten. In Alkohol und Aether sehr leicht, in Benzol mässig, in Ligroïn wenig löslich. Natriumamalgam reducirt sehr langsam. Durch concentrirte Salpetersäure entsteht in der Kälte Trichlorchinon, beim Erwärmen bildet sich ausserdem Chlorpikrin. Phosphorpentachlorid bildet Perchlorbenzol. Kalium-, Natrium und Ammoniumsalz sind krystallinisch und in Alkohol sowie Aether löslich.

Methyläther (30, 250), $C_6Cl_5 \cdot OCH_3$. Weisse, bei 108° schmelzende Nadeln. Siedet unter 745·45 Millim. Druck bei 289°.

Essigäther (30), $C_6Cl_5 \cdot OCOCH_3$. Weisse, bei 147—148° schmelzende Nadeln.

Pentachlorphenolchlorid (33), $C_6Cl_5 \cdot OH \cdot Cl_2$, entsteht durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. m-Chloracetanilid in 4 Thln. Essigsäure. Farblose, grosse, dicke Säulen, welche bei 78·5—80° schmelzen.

---

97) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 563. 98) SCHIFF, Ann. 223, pag. 263. 99) OSTWALD, Journ. pr. Chem. 32, pag. 353. 100) LOUGUININE, Ber. 12, pag. 696. 101) MERZ u. RIS, Ber. 19, pag. 1749. 102) POST u. MERTENS, Ber. 8, pag. 1552. 103) WILLGERODT u. FERKO, Journ. pr. Chem. 33, pag. 153. 104) MÜHLHÄUSER, Ann. 207, pag. 237. 105) BRUNK, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 204. 106) GROLL, Journ. pr. Chem. 12, pag. 207. 107) FÖRSTER, Journ. pr. Chem. 21, pag. 343. 108) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. 24, pag. 245 u. f. 109) RIESS, Ber. 3, pag. 780. 110) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. 21, pag. 127. 111) WAGNER, Jour. pr. Chem. 27, pag. 201. 112) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. 26, pag. 445. 113) BÖTTCHER, Ber. 16, pag. 1934. 114) BENDER, Ber. 19, pag. 2268. 115) FRITSCHE, Journ. pr. Chem. 20, pag. 283 u. f. 116) THATE, Journ. pr. Chem. 29, pag. 145 u. f. 117) BANTLIN, Ber. 11, pag. 2100 u. f. 118) HENRIQUES, Ann. 215, pag. 321 u. f. 119) WAGNER, Journ. pr. Chem. 32, pag. 71. 120) WAGNER, Ber. 7, pag. 77. 121) LEHMANN, Jahresb. 1877, pag. 549. 122) FRITSCHE, Ann. 110, pag. 155. 123) LOSSEN, Ann. 181, pag. 902. 124) WILLGERODT, Ber. 14, pag. 2632. 125) Ders., Ber. 15, pag. 1002—1004. 126) SKRAUP, Wien. Mon. 6, pag. 761. 127) BRUNK, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 205. 128) HALLOCK, Ber. 14, pag. 37. 129) RAPP, Ann. 224, pag. 159 u. f. 130) HÜBNER und SCHNEIDER, Ann. 167, pag. 92 u. f. 131) ADLERSKRON und SCHAUMANN, Ber. 12, pag. 1346. 132) HEPP, Ann. 215, pag. 352 u. f. 133) SALKOWSKI, Ann. 174, pag. 271 u. f. 134) MILLS,

Aeusserst leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in Essigsäure löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 230° entsteht Pentachlorphenol.

Hexachlorphenole, C_6Cl_5OCl. Durch Einleiten von Chlor in Pentachlorphenol, welches in Salzsäure suspendirt ist, entsteht ein bei 46° schmelzendes Hexachlorphenol (32). Durch Einleiten von Chlor in Pentachloranilin (34), welches in Eisessig suspendirt ist, oder beim Chloriren von Anisol (249) unter Zusatz von $SbCl_5$ bildet sich ein bei 106° resp. 108° schmelzendes Hexachlorphenol. Weingelbe Prismen. Die beiden Körper geben leicht Chlor ab. Letzterer liefert bei 200—210° Perchlorbenzol und Perchlordioxydiphenylen $(C_6Cl_4O)_2$ (249).

Hexachlorphenolchlorid (32), $C_6Cl_5OCl\cdot Cl_2$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Pentachlorphenol. Krystallisirt aus Ligroïn in grossen Säulen, welche bei 102° schmelzen. Ist bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt destillirbar.

Bromphenole, $C_6H_4Br\cdot OH$. Beim Bromiren von Phenol entstehen o- und p-Bromphenol (36). Zur Darstellung der drei isomeren Bromphenole werden die entsprechenden Bromaniline (35) mit salpetriger Säure behandelt.

o-Bromphenol (35). Unangenehm lang anhaftend riechendes Oel, welches bei 194—195° siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin neben wenig Brenzcatechin.

m-Bromphenol (35, 38). Farblose, blätterig krystallinische Masse, welche bei 32—33° schmilzt. Siedet bei 236—236·5°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzcatechin.

p-Bromphenol (37), entsteht als Hauptproduct bei der Einwirkung von Brom auf Phenol in essigsaurer Lösung (36, 38), und kann auf diese Weise leicht dargestellt werden. Es entsteht auch beim Erhitzen von p-Dibrombenzol (55) mit Natriummethylat auf 150° neben anderen Producten. Grosse, alaunähnliche, tetragonale (39) Krystalle, welche bei 63—64° schmelzen. Geringe Mengen von Wasser erniedrigen den Schmelzpunkt oder heben die Krystallisationsfähigkeit auf. Siedet bei 238° (37). In Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Spec. Wärme = 0·264. Neutralisationswärme ist von WERNER (40), Bildungswärme von BERTHELOT und WERNER (41) bestimmt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin.

Methyläther, $C_6H_4Br\cdot OCH_3$, siedet bei 217° (42) resp. 223° (corr.). Spec. Gew. (43) 1·494 bei 9°. Entsteht auch durch Einwirkung von Natriummethylat auf Dibrombenzol bei 150° (44).

Phil. Mag. (5) 14, pag. 27. 135) BANTLIN, Ber. 8, pag. 21. 136) KÖRNER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 322. 137) LAURENT, Ann. 43, pag. 213. 138) WILLGERODT, Ber. 9, pag. 979. 139) SACHSSE, Ann. 188, pag. 145. 140) GRUNER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 211. 141) PFAUNDLER und OPPENHEIM, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 470. 142) SOMMARUGA, Ann. 157, pag. 335. 143) WILLGERODT, Ber. 12, pag. 762 u. f. 144) Ders. u. HÜETLIN, Ber. 17, pag. 1764. 145) WILLGERODT, Ber. 13, pag. 887. 146) LAURENT, Ann. 43, pag. 219; 48, pag. 338. 147) PIRIA, Ann. 56, pag. 63. 148) SCHUNK, Ann. 65, pag. 234. 149) KÖRNER, Jahresb. 1867, pag. 616. 150) BERTHELOT, Ber. 21 (R.), pag. 81. 151) MARCHAND, Jahresb. 1847/48, pag. 539. 152) CHRISTEL, Ber. 16, pag. 1396. 153) ANSCHÜTZ, Ber. 17, pag. 439. 154) RAWSON u. KNECHT, Ber. 21 (R.), pag. 857. 155) BERTHELOT, Ann. Chim. et phys. (5) 4, pag. 99. 156) SARRAU u. VIEILLE, Compt. rend. 93, pag. 270. 157) TSCHELZOW, Ann. Chim. et phys. (6) 8, pag. 233. 158) MARCHAND, Ann. 48, pag. 366, 52, pag. 345. 159) MÜLLER, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 189. 160) LEA, Jahresb. 1858, pag. 415; 1861, pag. 636. 161) HAGER, FRESENIUS' Zeitschr. 21, pag. 408. 162) SCHABUS, Jahresb. 1850, pag. 392. 163) KUHLMANN, Ann. 126, pag. 78; Jahresb. 1864, pag. 254. 164) REYCHLER, Ber. 17, pag. 2264. 165) BEAMER u. CARKE, Ber. 12, pag. 1068. 166) SMOLKA, Ber. 19 (R.), pag. 144; Wien. Mon. 6, pag. 915 u. f. 167) BRIEGER, Ptomaïne III, pag. 33. 168) Ders., Ptomaïne III, pag. 41. 169) JAFFÉ, Ber. 20 (R.), pag. 175. 170) FRITSCHE,

Aethyläther (45), $C_6H_4Br \cdot OC_2H_5$, siedet bei 233°.

Isopropyläther (46), $C_6H_4Br \cdot OC_3H_7$, siedet bei 236°. Spec. Gew. = 1·981 bei 0°, 1·957 bei 12·5°.

Derivate von Monobromphenolen unbekannter Constitution, wahrscheinlich Abkömmlinge des p-Bromphenols.

Tribromphenylphosphat, (47), $(C_6H_4BrO)_3PO$. Durch Erhitzen von Triphenylphosphat mit Brom auf 180° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen.

Bromoxyphenylessigsäure (48), $C_6H_4BrOCH_2COOH$. Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Brom auf die Schwefelkohlenstofflösung von Oxyphenylessi säureäther und wird durch Kochen mit Natronlauge zerlegt. Kleine, quadratische Prismen, welche bei 153 bis 154° schmelzen und bei 146° erstarren. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Natriumsalz, $C_8H_6BrO_3Na + 2H_2O$. Nadeln. Bariumsalz, $(C_8H_6BrO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, schwer lösliche Nadeln.

Aethyläther. Rhombische, bei 59° schmelzende Tafeln.

Bromoxyphenyl-α-propionsäure (49), $C_6H_4BrO \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Oxyphenyl-α-propionsäure. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 105—106° schmelzen. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich.

Dibromphenole, $C_6H_3Br_2 \cdot OH$. 1. $C_6H_3 \cdot \underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Kochen von Tetrabromphenolphtaleïn (50) mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure, neben Dibromoxyanthrachinon. p-Diazodibromphenol (51), liefert dasselbe beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure. Krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen, verfilzten Nadeln, welche bei 55—56° schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol und Aether leicht löslich.

2. $C_6H_3 \cdot \underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}$, entsteht beim Bromiren von Phenol (52) in der Kälte und durch Erhitzen von m-m-Dibromsalicylsäure (53) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf 220—230°. Widerlichriechende Krystalle, welche bei 40° resp. 35—36° schmelzen. Siedet bei 238—239° (corr.); unter 11 Millim. Druck bei 154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Methyläther (52), $C_6H_3Br_2 \cdot OCH_3$. Bei 59° schmelzende Schuppen. Siedet bei 272°.

Aethyläther (54), $C_6H_3Br_2 \cdot OC_2H_5$. Monokline Tafeln.

3. $C_6H_3 \cdot \underset{1}{OH}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht neben dem Methyläther bei 2—3 tägigem Er-

---

Ann. 109, pag. 247. 171) CAHOURS, Ann. 69, pag. 238. 172) FRIEDLÄNDER, Jahresb. 1879. pag. 514. 173) AUSTEN, Ber. 8, pag. 666. 174) WILLGERODT, Ber. 12, pag. 1277 u. f. 175) ANDREWS, Ber. 13, pag. 244. 176) WILLGERODT und HÜETLIN, Ber. 17, pag. 1766. 177) TOMMASI und DAVID, Ann. 169, pag. 167. 178) HLASIWETZ, Ann. 110, pag. 289. 179) BAEYER, Jahresb. 1859, pag. 458. 180) HENRIQUES, Ann. 215, pag. 324 u. f. 181) FAUST u. MÜLLER, Ann. 173, pag. 306 u. f. 182) ARMSTRONG, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 591. 183) FAUST, ibid. 1871, pag. 338. 184) KOLLREPP, Ann. 234, pag. 1 u. f. 185) FISCHLI, Ber. 11, pag. 1463. 186) HALLOCK, Ber. 14, pag. 37. 187) FAUST u. SAAME, Ann. Supl. 7, pag. 190 u. f. 188) LAUBENHEIMER, Ber. 7, pag. 1601. 189) BODEWIG, Jahresb. 1879, pag. 512. LA VALLE, ibid. 1880, pag. 625. 190) UHLEMANN, Ber. 11, pag. 1161. 191) LAUBENHEIMER, Ber. 9, pag. 768. 192) GRIES, Ann. 109, pag. 286. 193) ARMSTRONG, Zeitschr. Chem. 1871. pag. 678 u. f. 194) ARMSTRONG und PREVOST, Ber. 7, pag. 405. 195) ARMSTRONG, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 516 u. f. 196) SEIFART, Ann. Supl. 7, pag. 197. 197) FAUST, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 338. 198) PETERSEN, Ber. 6, pag. 368. 199) ZEHENTER, Ber. 18 (R.), pag. 625. 200) DUBOIS, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 205. 201) PETERSEN u. BAEHR, Ann. 157, pag. 154 u. f. 202) ARMSTRONG, Ber. 6, pag. 649. 203) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 234. 204) KÖRNER, Jahresb. 1875, pag. 339. 205) SCHMITH u. PEIRCE,

hitzen von Tribrombenzol (55), mit Natriumethylat auf 120—130°. Krystalle, welche bei 76·5° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser und Ligroïn schwer löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Methyläther (55), $C_6H_3Br_2 \cdot OCH_3$. Bei 37—38° schmelzende Prismen.

Aethyläther (56), $C_6H_3Br_2 \cdot OC_2H_5$, entsteht beim Kochen von o-Diazodibromphenetolnitrat mit Wasser. Siedet bei 268°.

Tribromphenole, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$. 1. $C_6H_2 \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{6}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Phenol (57), auf phenoldisulfonsaures Kalium (58), auf Phenylbenzyläther (59) und auf Indigo. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt (57, 60) zu 92° und 95° angegeben wird. Sublimirbar und leicht löslich in Alkohol. 1 Liter Wasser löst bei 15° 0·07 Grm. Tribromphenol. Neutralisationswärme durch Natronhydrat = 5·411 Cal.; Bildungswärme = 68·4 Cal. Durch Salpetersäure werden Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und Pikrinsäure gebildet. Rauchende Salpetersäure (61) liefert o-Bromdinitrophenol und unter noch nicht festgestellten Bedingungen Dibromchinon. Beim Behandeln mit Chromsäure (61) und Essigsäure und beim Erhitzen mit Pyroschwefelsäure (62) entsteht Bromanil. Chlor (63) in Eisessiglösung wandelt in Trichlorphenol um; in salzsaurer Lösung erzeugt es Bromoxylverbindungen. Phosphorpentabromid liefert Tetrabrombenzol (Schmp. 98·5°).

Methyläther (64), $C_6H_2Br_3 \cdot OCH_3$, durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Anissäure dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 87°.

Propionat (65), $C_6H_2Br_3 \cdot OCOC_2H_5$, krystallisirt in langen, bei 65° schmelzenden Nadeln.

2. $C_6H_2 \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{3}{Br} \cdot \underset{5}{Br} \cdot \underset{6}{Br}$(?) (56). Der Aethyläther entsteht durch Kochen von o-Diazotribromphenetolnitrat mit Wasser und krystallisirt in derben, bei 72·5° schmelzenden Prismen.

Tetrabromphenole, $C_6H_2Br_4O$. 1. Tribromphenolbrom (66), $C_6H_2 \cdot \underset{1}{OBr} \cdot \underset{2}{Br} \cdot \underset{4}{Br} \cdot \underset{6}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf eine wässrige Lösung von Phenol, Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure und von überschüssigem Brom auf p-Kresol (68). Krystallisirt aus siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in citronengelben Blättchen, welche bei 118° schmelzen. Es ist in siedendem Wasser, in Aether und Alkalien unlöslich, und wird beim Kochen mit letzteren nicht ver-

Ber. 13, pag. 35. 206) BODEWIG, Jahresb. 1879, pag. 512. 207) PETERSEN, Ann. 176, pag. 186. 208) FAUST, Ann. 173, pag. 318. 209) FISCHER, Ann. Supl. 7, pag. 185. 210) SCHMITT u. GLUTZ, Ber. 2, pag. 52. 211) HUGOUNENQ, Ber. 22 (R.), pag. 764. 212) KEHRMANN, Ber. 21, pag. 3319. 213) DACCOMO, Ber. 18, pag. 1164. 214) GUARESCHI und DACCOMO, Ber. 18, pag. 1170. 215) FAUST, Ann. 149, pag. 152. 216) BRUNK, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 203—204. 217) KÖRNER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 323 u. f. 218) BALBIANO, Ber. 17 (R.), pag. 579. 219) STÄDEL, Ann. 217, pag. 55 u. f. 220) LAUBENHEIMER, Ber. 11, pag. 1159 u. f. 221) HÜBNER und BRENKEN, Ber. 6, pag. 170. 122) ARZRUNI, Jahresb. 1877, pag. 547—48. 223) PFAFF, Ber. 16, pag. 612. 224) LINDNER, Ber. 18, pag. 612. 225) KÖRNER, Jahresb. 1875, pag. 337 u. f.; Zeitschr. Chem. 1868, pag. 324. 226) ARMSTRONG, Ber. 5, pag. 538—540. 227) ARMSTRONG, Ber. 6, pag. 649 u. f. 228) KÖRNER, Jahresb. 1875, pag. 335 u. f. 229) AMSTRONG u. PREVOST, Ber. 7, pag. 922. 230) SCHOONMAKER u. v. MATER, Ber. 14, pag. 2278. 231) LELLMANN u. GROTHMANN, Ber. 17, pag. 2724 u. f. 232) POST u. BRACKEBUSCH, Ann. 205, pag. 88 u. f. 233) ARMSTRONG u. BROWN, Chem. soc. (2) 10, pag. 857 u. f. 234) ARMSTRONG u. HARROW, Jahresb. 1876, pag. 448. 235) GOLDSTEIN, Ber. 11, pag. 1943 236) KÖRNER, Ann. 137, pag. 207. 237) DACCOMO, Ber. 18, pag. 1167. 238) LING, Ber. 22 (R.), pag. 748. 239) Ders., Ber. 22 (R.), pag. 137. 240) Ders., Ber. 20 (R.), pag. 791. 241) BUSCH,

ändert. Beim Kochen mit Alkohol, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, bei der Einwirkung von Ammoniak und Alkalien auf die Lösung von Tribromphenolbrom in Benzol wird Tribromphenol gebildet. Mit Anilin entsteht Tribromanilin und Tribromphenol; mit Phenol Tribromphenol. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure. Beim Erwärmen entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Brom die Verbindung $C_{12}H_4Br_6O_2$, vielleicht Hexabromphenochinon, $C_6Br_3H_2\cdot O\cdot O\cdot C_6Br_3H_2$. Bildungswärme ist von WERNER (67) bestimmt. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 118° entsteht

2. Tetrabromphenol (69), $C_6H\cdot\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{Br}\cdot\underset{3}{Br}\cdot\underset{4}{Br}\cdot\underset{6}{Br}$. Dasselbe bildet sich auch beim Erwärmen von Tribromphenol mit Brom auf 170—180°. Weisse Nadeln, welche bei 120° (118°) schmelzen. In Alkohol sehr leicht löslich und sublimirbar.

Pentabromphenole, C_6HBr_5O. 1. Tetrabromphenolbrom (70), $C_6HBr_4\cdot OBr$, aus Tetrabromphenol und Brom dargestellt, krystallisirt aus Chloroform in langen, gelben, keilförmigen, monoklinen Platten, welche bei 121° schmelzen. Wird beim Erwärmen mit Alkohol und bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol umgewandelt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° entsteht

2. Pentabromphenol, $C_6Br_5\cdot OH$. Dasselbe entsteht auch beim Erhitzen von symmetrischem Tri- oder Tetrabromphenol (69) mit Brom auf 210—220°. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in diamantglänzenden, sublimirbaren Nadeln, welche bei 225° schmelzen. Beim Erhitzen mit Brom auf 300° wird Hexabrombenzol gebildet.

Hexabromphenol, Pentabromphenolbrom (70), $C_6Br_5\cdot OBr$, aus Pentabromphenol und Brom dargestellt, bildet gelbe, in Alkohol unlösliche Krystallkörner, welche bei 128° schmelzen. Beim Kochen mit Alkohol wird Pentabromphenol regenerirt.

Dichlorbromphenol (247), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{3}{Cl}\underset{4}{Br}\underset{5}{Cl}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf m-Dichlorphenol. Lange, prismatische, bei 68° schmelzende Nadeln. Sublimirbar. Siedet bei 268° unter starker Zersetzung; unzersetzt unter 200 Millim. Druck bei 220°. Bildet Salze.

Trichlorphenolbrom (71), $C_6H_2Cl_3\cdot OBr$, entsteht aus Trichlorphenol (Schmp. 67°) und Brom. Krystallisirt aus Chloroform in kleinen, bei 99° schmelzenden Krystallen. Beim Schmelzen unter Wasser wird es in das isomere Trichlorbromphenol umgewandelt.

Dichlordibromphenol (247), $C_6HCl_2Br_2OH$, aus Dichlorbromphenol und Phosphorbromid dargestellt, bildet seideglänzende, bei 67—68° schmelzende Nadeln.

Jodphenole, $C_6H_4J\cdot OH$. o-Jodphenol. Dasselbe entsteht neben p-Jodphenol und Trijodphenol bei der Einwirkung von Jod und Jodsäure auf die alkalische Lösung von Phenol (72, 73), neben p-Jodphenol, Di- und Trijodphenol bei der Einwirkung von Jod auf eine wässrig-alkoholisch-ammoniakalische Phenollösung (74), neben Di- und Trijodphenol bei der Einwirkung von Jod auf Phenolnatrium (75, 76), welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist.

Zur Darstellung wird schwefelsaures oder salzsaures o-Diazophenol (77, 78, 79) mit Jodwasserstoff oder Jodkalium zersetzt.

Krystallisirt aus Ligroin in langen, platten, seideglänzenden Nadeln, welche bei 43° resp. 40—41° schmelzen. Siedet (79) unter 160 Millim. Druck bei 186

Ber. 7, pag. 461. 242) WESELSKY, Ann. 174, pag. 107. 243) PIRIA, Ann. 198, pag. 268. 244) KÖRNER, Jahresb. 1867, pag. 616 u. f. 245) GROTH, Jahresb. 1877, pag. 549. 246) DUPARC, Ber. 20, pag. 1942. 247) GARZINO, Ber. 21 (R.), pag. 350. 248) WENDER, Ber. 22 (R.), pag. 689. 249) HUGOUNENQ, Ber. 22 (R.), pag. 686. 250) Ders., Ber. 22 (R.), pag. 765. 251) SEIDEL, B. 23. 182.

bis 187°. In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure wird Jod abgeschieden; beim Erwärmen mit einer Säure vom spec. Gewicht = 1·2 wird Pikrinsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Brenzcatechin. Bei der Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure wird Phenolsulfonsäure und o-p-Dijodphenol (Schmp. 72°) gebildet.

m-Jodphenol (78) entsteht aus m-Joddiazobenzol und aus m-Diazophenol. Krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 40° schmelzen. Sublimirbar. In Alkohol, Aether und Ligroin sehr leicht löslich. Bleibt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure unverändert. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Resorcin.

p-Jodphenol (78, 79), dessen Entstehung neben anderen Jodphenolen bereits unter o-Jodphenol besprochen wurde, wird am besten aus p-Joddiazobenzol oder p-Diazophenol dargestellt. Krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 92° (79) und 93—94° (78) angegeben wird. Nur in ganz kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Hydrochinon gebildet. Bei der Behandlung mit kalter concentrirter Schwefelsäure wird neben Phenolsulfonsäure o-p-Dijodphenol gebildet.

Dijodphenole, $C_6H_3J_2 \cdot OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{J} \cdot \underset{4}{J}$, entsteht durch Einwirkung von concentrirter kalter Schwefelsäure auf o- und p-Jodphenol (79) und durch Diazotiren von o-p-Dijodanilin (76). Weisse, bei 72° schmelzende Nadeln. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat (79), $C_6H_3J_2 \cdot OCOCH_3$. Lange, flache Prismen, welche bei 76° schmelzen und dem rhombischen System angehören.

2. α-Dijodphenol (80), entsteht bei der Einwirkung von Jod- und Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Phenollösung. Bei 150° schmelzende Krystalle, welche in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Sublimirbar. Beim Schmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzcatechin.

3. β-Dijodphenol (75) entsteht bei der Einwirkung von Jod auf bei 300° getrocknetes Phenolnatrium, welches in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist. Glänzende, bei 68° schmelzende Krystalle. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat, $C_6H_3J_2 \cdot OCOCH_3$, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, bei 107° schmelzenden Säulen.

Trijodphenole, $C_6H_3J_3O$. 1. Dijodphenoljod (81), $C_6H_3J_2 \cdot OJ$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kalihydrat mit 8 At. Jod auf 50—60°. Violettrother, nicht krystallinischer Körper, welcher bei 116° zusammensintert und bei 157° unter Zersetzung schmilzt. Beim Kochen mit Kalilauge wird er grösstentheils gelöst; aus der Lösung fällt durch Säuren Trijodphenol.

2. Trijodphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{J} \cdot \underset{4}{J} \cdot \underset{6}{J}$. Dasselbe entsteht durch Eintragen von Phenol in eine Lösung von Jod und Jodsäure (69) in verdünnter Kalilauge und wird aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden. Es bildet sich ausserdem durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol (82), durch Behandlung einer alkoholisch-wässrigen Kaliumphenolatlösung mit Jodstickstoff (83), und durch Einwirkung von Jod und Kali (84) oder Jod und Jodsäure (85) auf Salicylsäure. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 156° schmelzen. Nicht ohne Zersetzung sublimirbar und von unangenehm haftendem Geruche. Chlorjod erzeugt Perchlorphenol, concentrirte Salpetersäure Pikrinsäure. Beim

Kochen mit concentrirter Sodalösung entsteht ein rothes, amorphes Produkt, $C_6H_2J_2O_2$. Das Ammoniumsalz ist schwer löslich.

Trichlorjodphenol (86), $C_6H \cdot \underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{Cl} \cdot \underset{3}{Cl} \cdot \underset{5}{Cl} \cdot \underset{4}{J}$, wird aus Trichlor-p-amidophenol dargestellt. Nadeln, welche bei 79—80° schmelzen. In Alkohol leicht löslich.

Aethyläther, $C_6H \cdot Cl_3J \cdot OC_2H_5$, bei 60—61° schmelzende Nadeln.

Nitrophenole, $C_6H_4NO_2 \cdot OH$. 1. o-Nitrophenol. Dasselbe entsteht neben p-Nitrophenol, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol (87), beim Kochen einer verdünnten Lösung von Diazobenzolsulfat (88) mit 1 Mol. Salpetersäure und durch Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf Anilin. (89). Frei von p-Nitrophenol entsteht es durch Destillation von o-Nitro-p-phenolsulfonsäure (90) (durch Nitriren von p-Phenolsulfonsäure dargestellt) mit überhitztem Wasserdampf bei 150°. Es bildet sich ferner durch Erhitzen von o-Chlornitrobenzol (91) oder o-Bromnitrobenzol (92) mit Sodalösung auf 130° und beim Kochen von o-Dinitrobenzol (93) mit verdünnter Natronlauge.

Zur Darstellung (94, 95) trägt man in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·38) und 6 Thln. Wasser allmählich 1 Thl. Phenol, und destillirt das mit Wasser ausgewaschene schwarze Oel, sowie die mit Natriumbicarbonat neutralisirten Waschwässer mit Wasserdämpfen. Im Destillat ist das o-Nitrophenol vorhanden, während die p-Verbindung zurückbleibt (s. diese).

Ausserdem sind verschiedene andere Vorschriften (96) zur Darstellung gegeben worden.

Schwefelgelbe, eigenthümlich aromatisch riechende Nadeln oder Prismen, welche bei 44·27° resp. 45·2° schmelzen. Siedet bei 214°. Spec. Gew. (97) = 1·447; geschmolzen (98) bei $t^\circ = 1.2945 - 0.001385\ (t - 45.2)$. Das elektrische Leitungsvermögen ist von OSTWALD (99); die Wärmetönung bei Verbindung mit Natron von LOUGUININE (100) bestimmt. Das o-Nitrophenol ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160—170° wird Nitroanilin (101) gebildet. Phosphorpentachlorid erzeugt wenig o-Chlornitrobenzol. Kaliumpermanganat oxydirt zu Dinitrodiphenol.

Salze. o-Nitrophenol ist eine stärkere Säure als m-Nitrophenol. Ammoniumsalz (101), $C_6H_4NO_2O \cdot NH_4$. Scharlachrothe Blätter, welche an der Luft Ammoniak verlieren.

Natriumsalz, $C_6H_4NO_2O \cdot Na$. Scharlachrothe, in Alkohol leicht, in Natronlauge schwer lösliche Blätter. Kaliumsalz (102), $C_6H_4NO_2O \cdot K + H_2O$ ($\frac{1}{2}H_2O$). Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1·682 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 6·34; bei 15° in 4·76 Thln. Wasser. Bariumsalz (102), $(C_6H_4NO_2O)_2Ba$. Scharlachrothe Tafeln. Spec. Gew. = 2·3301 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 108·45 Thln.; bei 15° in 70·403 Thln. Wasser. Calciumsalz krystallisirt mit 1 und 4 Mol.; Strontiumsalz mit 3 Mol. Wasser.

Bleisalz (102), $(C_6H_4NO_2O)_2Pb_2O + H_2O$. Spec. Gew. = 2·712 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 5096·63 Thln.; bei 15° in 4060·805 Thln. Wasser.

Silbersalz (102), $C_6H_4NO_2O \cdot Ag$. Spec. Gew. = 2·661 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 907·11 Thln.; bei 15° in 725·55 Thln. Wasser.

Methyläther, $C_6H_4NO_2O \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von o-Nitrophenolnatrium mit methylschwefelsaurem Natrium (103) und Methylalkohol auf 200°, beim 6stündigen Erhitzen (104) von 139 Grm. o-Nitrophenol, 57 Grm. Kalihydrat, 142 Grm. Jodmethyl, gelöst im doppelten Volum Methylalkohol auf dem Wasserbade unter ca. 200 Millim. Druck und durch Einwirkung von Jodmethyl auf o-Nitrophenolsilber (105). Beim Nitriren von Anisol entsteht p- und o-Nitrophenylmethyläther. Gelbes Oel, welches bei 0° erstarrt und bei 9° schmilzt. Siedet unter 734 Millim. Druck bei 276·5°. Spec. Gew. = 1·249 bei 26° (105); 1·268 bei 20° (102). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht o-Nitroanilin.

Aethyläther (106, 107), $C_6H_4NO_2 \cdot OC_2H_5$, aus o-Nitrophenolkalium, Aethylbromid und Alkohol bei 140—160° dargestellt, ist ein tiefgelbes Oel. Siedet unter 757 Millim. Druck bei 267—268°.

Bromäthylnitrophenyläther (108), $C_6H_4NO_2O \cdot CH_2CH_2Br$. Derselbe bildet sich bei 10—12tägigem Kochen von 100 Grm. o-Nitrophenolkalium mit 120 Grm. Aethylenbromid am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wird heiss vom Bromkalium und zugleich entstandenem Aethylendinitrophenyläther filtrirt, nach dem Verdampfen des Alkohols der ölige Rückstand mit Soda gekocht, der allmählich erstarrende Aether nach dem Abpressen in Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Ein bisweilen beigemengter, bei 117° schmelzender Körper kann durch Schlämmen mit Alkohol von dem leichter zu Boden sinkenden Bromäther befreit werden.

Krystallisirt in grossen, dicken, gelben Prismen, welche bei 43·5° schmelzen. In Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Amidoäthylnitrophenyläther (108), $C_6H_4NO_2O \cdot CH_2CH_2NH_2$, entsteht neben Imidoäthylnitrophenyläther beim Erhitzen des Bromäthers mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 110—120°. Krystallisirt aus heissem Wasser in zinnoberrothen Blättchen, aus Aether oder Benzol in Tafeln, welche bei 72—73° schmelzen. In Wasser, auch siedendem, schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden.

Imidodiäthylnitrophenyläther (108), $(C_6H_4NO_2O \cdot C_2H_4)_2NH$, bildet in Alkohol leicht lösliche, gelbe Krystalle. Das salzsaure Salz, $(C_6H_4NO_2O \cdot C_2H_4)_2NH \cdot HCl$ krystallisirt in schwach gelben, bei 191—192° schmelzenden Nadeln.

Isobutyläther (109), $C_6H_4NO_2O \cdot C_4H_9$ Gelbes Oel, welches bei 275 bis 280° fast unzersetzt siedet. Spec. Gew. = 1·1361 bei 20°.

Aethylenäther, $(C_6H_4NO_2O)_2C_2H_4$ (110, 111), aus o-Nitrophenolnatrium und Bromäthylen dargestellt, krystallisirt in kleinen, gelblich weissen, dicken Prismen, welche bei 163° schmelzen. In kaltem Alkohol fast unlöslich, schwer in Benzol löslich. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 180° leicht o-Nitroanilin.

Aethylenphenyläther (108), $C_6H_4NO_2O \cdot C_2H_4OC_6H_5$, aus Bromäthylphenyläther und o-Nitrophenolkalium oder aus Bromäthyl-o-nitrophenyläther und Phenolkalium dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 86° schmelzenden Prismen. In heissem Alkohol ziemlich schwer löslich.

o-Ameisenäther (112), $(C_6H_4NO_2 \cdot O)_3CH$, aus o-Nitrophenolkalium, Chloroform und Aether bei 150° dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, bei 182° schmelzenden Nadeln.

Triphosphat (91), $(C_6H_4NO_2 \cdot O)_3PO$, aus o-Nitrophenol und Phosphorpentachlorid dargestellt, krystallisirt aus Xylol in dünnen, bei 126° schmelzenden Nadeln.

Acetat (113), $C_6H_4NO_2OCOCH_3$, krystallisirt aus Ligroïn in langen Nadeln oder Prismen, welche bei 40—41° schmelzen. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253°. In Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Aethylcarbonat (114), $\begin{matrix} C_6H_4NO_2O \\ C_2H_5O \end{matrix} CO$, aus o-Nitrophenol, Kali, Alkohol und Chlorameisensäureäther dargestellt, ist ein gelbes, unter starker Zersetzung bei 275—285° siedendes Oel.

o-Nitrophenoxyessigsäure, $C_6H_4NO_2O \cdot CH_2COOH$, entsteht aus o-Nitrophenolnatrium (115) und chloressigsaurem Natrium.

Zur Darstellung (116) werden äquivalente Mengen o-Nitrophenolnatrium und chloressigsaures Natrium in möglichst concentrirter, wässriger Lösung 10—11 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, um Nitrophenol zu entfernen, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallirt.

Spiessige Aggregate von unvollkommen ausgebildeten Pyramiden, welche bei

156·5° schmelzen. In Wasser schwer löslich. Gegen Kalilauge beständig. Durch Natriumamalgam entstehen Azo-, Azoxy-, Hydrazo- und Amidophenoxyessigsäure.

Natriumsalz, $C_6H_4NO_2 \cdot O \cdot CH_2CO_2Na + H_2O$. Bariumsalz, $(C_8H_6NO_5)_2Ba + H_2O$. Gelbe, feine Nadeln. Kupfersalz, $(C_8H_6NO_5)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$. Smaragdgrüne, breite, sehr dünne Prismen.

Methyläther (246), $C_6H_4NO_2OCH_2CO_2CH_3$. Schmilzt bei 58°.

Aethyläther (246), $C_6H_4NO_2OCH_2CO_2C_2H_5$. Farblose, bei 49° schmelzende Nadeln.

m-Nitrophenol entsteht aus m-Nitroanilin (117) und salpetriger Säure.

Zur Darstellung (117, 118) werden 10 Grm. m-Nitroanilin in $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnter Schwefelsäure (1:10) gelöst und unter guter Abkühlung eine concentrirte Kaliumnitritlösung zugesetzt, bis alles klar gelöst ist. Man kocht, filtrirt, schüttelt mit Aether aus, kocht den Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers mit verdünnter Salzsäure (1:1) aus, lässt auf 40—50° erkalten und filtrirt.

Krystallisirt aus Aether in dicken, schwefelgelben Krystallen, welche bei 96° schmelzen. Siedet unter 70 Millim. Druck bei 194°. Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar. In Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und verdünnter Säure leicht löslich. Unlöslich in Ligroïn. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das elektrische Leitungsvermögen ist von Ostwald (99) bestimmt.

Kaliumsalz (102), $C_6H_4NO_2 \cdot OK + 2H_2O$. Orangefarbene, platte Nadeln. Spec. Gew. = 1·691 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 8·29; bei 15° in 6·15 Thln. Wasser.

Bariumsalz (102), $(C_6H_4NO_2 \cdot O)_2Ba + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Spec. Gew. = 2·343 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 57·57; bei 15° in 46·62 Thln. Wasser.

Bleisalz (102), $(C_6H_4NO_2OPb)_2O$. Orangerother, flockiger Niederschlag. Spec. Gew. = 2·649 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 9975·53; bei 15° in 7406·17 Thln. Wasser.

Methyläther (117), $C_6H_4NO_2 \cdot OCH_3$. Farblose, platte Nadeln, welche bei 38° schmelzen. Siedet bei 254°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Aethyläther (117, 119), $C_6H_4NO_2 \cdot OC_2H_5$. Schmilzt bei 34°. Siedet bei 284°; unter 100 Millim. Druck bei 190°; unter 700 Millim. Druck bei 169°.

Bromäthyläther (108), $C_6H_4NO_2 \cdot OCH_2CH_2Br$. Perlmutterglänzende bei 39° schmelzende Blättchen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, in Wasser unlöslich.

Aethylenäther (111), $(C_6H_4NO_2O)_2C_2H_4$. Schmilzt bei 139°.

p-Nitrophenol. Die Entstehung neben o-Nitrophenol wurde schon erwähnt. Beim direkten Nitriren von Phenol bildet es sich hauptsächlich dann, wenn die Reaction bei niederer Temperatur verläuft. Frei von o-Verbindung entsteht es beim Erhitzen von p-Chlor- (91) resp. p-Bromnitrobenzol mit kohlensaurem Natrium auf 130° und beim Kochen von p-Nitroanilin (120) mit concentrirter Natronlauge.

Zur Reindarstellung wird das vom o-Nitrophenol (s. dieses) befreite rohe p-Nitrophenol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Farblose Nadeln oder Säulen, welche bei 114° schmelzen (120). Dimorph (121). Siedet fast unzersetzt. Spec. Gew. (97) = 1·468; geschmolzen (98) bei $t°$ = 1·2809 — 0·00095 (t = 114). Elektrisches Leitungsvermögen ist von Ostwald (99) bestimmt. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Stärkere Säure als o- und m-Nitrophenol. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160—170° entsteht p-Nitroanilin.

Salze (102, 122). Kaliumsalz, $C_6H_4NO_2O \cdot K + 2H_2O$. Goldgelb. Spec. Gew. = 1·652 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 21·55 Thln.; bei 15° in 13·33 Thln. Wasser.

Saures Salz, $C_6H_4NO_2O\cdot K + C_6H_4NO_2OH + 2H_2O$. Natriumsalz, $C_6H_4NO_2O\cdot Na + 4H_2O$. Gelbe Tafeln, welche an der Luft 2 Mol. H_2O verlieren. Unlöslich in Natronlauge. Mit Essigsäure entstehen orange Prismen des sauren Salzes, $C_6H_4NO_2\cdot ONa + C_6H_4NO_2\cdot OH + 2H_2O$. Bariumsalz, $(C_6H_4NO_2\cdot O)_2Ba + 8H_2O$. Braungelbe Tafeln oder monokline Prismen. Spec. Gew. = 2·322 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 97·03 Thln.; bei 15° in 75·73 Thln. Wasser. Bleisalz, $(C_6H_4NO_2O)Pb\cdot OH + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2·682 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 6611·07 Thln.; bei 15° in 5719·06 Thln. Wasser.

Silbersalz, $C_6H_4NO_2\cdot OAg + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2·652 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 475·19 Thln.; bei 15° in 303·73 Thln. Wasser. Magnesiumsalz krystallisirt mit 8 Mol.; Calciumsalz mit 4 und 8 Mol. Strontiumsalz mit 7 Mol. Wasser.

Methyläther, $C_6H_4NO_2\cdot OCH_3$, entsteht beim Erhitzen von p-Nitrophenol (126), Aetzkali, Jodmethyl und Holzgeist auf 100° und neben p-Nitrophenol und p-Dichlorazoxybenzol beim Kochen von p-Chlornitrobenzol (124, 125) mit Kali und wässerigem Methylalkohol. Grosse, rhombische Säulen, deren Schmp. zu 51° (102) und 54° (103) angegeben wird. Siedet (127) bei 258—260°. Spec. Gew. (102) = 1·233 bei 20°. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht p-Nitroanilin.

Aethyläther, $C_6H_4NO_2\cdot OC_2H_5$, wird analog dem Methyläther dargestellt (125). Er entsteht auch beim Behandeln von Phenoläthyläther (128) mit rauchender Salpetersäure. Prismen, welche bei 60° schmelzen (103). Siedet unter 758 Millim. Druck bei 280°.

Bromäthyläther (108), $C_6H_4NO_2O\cdot C_2H_4Br$, aus p-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder in dreiseitigen Tafeln, welche bei 63—64° schmelzen. In Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, in Aether und Benzol leicht löslich.

Amidoäthyläther (108), $C_6H_4NO_2O\cdot CH_2CH_2NH_2$, aus dem vorigen mittelst alkoholischen Ammoniaks dargestellt, krystallisirt aus Wasser in gelben, glänzenden Schuppen, welche bei 108—109° schmelzen.

o-Ameisenäther (112), $(C_6H_4NO_2O)_3CH$, entsteht beim Erhitzen von p-Nitrophenolkalium, Chloroform und Alkohol auf 150° und Umkrystallisiren aus Benzol. Nadeln, welche bei 232° schmelzen.

Nitrophenylphosphorsäure (129), $PO{\begin{matrix}OC_6H_4NO_2\\(OH)_2\end{matrix}}$, entsteht durch Eintragen von Phenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure vom spec. Gew. = 1·5. Krystallisirt aus heissem Wasser in schwach gelb gefärbten Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Eisessig, löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Wird durch concentrirte Kalilauge in p-Nitrophenol und Phosphorsäure gespalten.

Dinitrodiphenylphosphorsäure (129), $PO{\begin{matrix}(OC_6H_4NO_2)_2\\OH\end{matrix}}$, analog der vorigen aus Diphenylphosphorsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 133·5° schmelzenden Nadeln. Löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Liefert bei der Spaltung p-Nitrophenol.

Aethyläther (129), $PO{\begin{matrix}(OC_6H_4NO_2)_2\\OC_2H_5\end{matrix}}$, entsteht beim Kochen von Trinitrotriphenylphosphorsäure mit Alkohol. Weisse, bei 135° schmelzende Nadeln.

Trinitrotriphenylphosphorsäure, $PO(OC_6H_4NO_2)_3$, entsteht analog der vorigen aus Triphenylphosphorsäure (129), sowie aus Nitrophenol und Phosphorpentachlorid (91) oder aus Nitrophenolkalium und Phosphoroxychlorid (129). Krystallisirt aus heissem Eisessig in kleinen, schiefen Säulen, welche bei 155° schmelzen. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Nitrophenoxyessigsäure (115), $C_6H_4NO_2\cdot OCH_2COOH$, aus p-Nitro-

phenolnatrium und Chloressigsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, bei 183° schmelzenden Blättchen. Salze sind krystallinisch.

Dinitrophenole, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$.

1) $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (β), entsteht neben o-p-Dinitrophenol, $(\underset{1}{OH} \cdot \underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2})$, beim Nitriren von o-Nitrophenol (130) mit Salpetersäure, neben Dinitrosalicylsäure beim Nitriren von m-Nitrosalicylsäure (131), $(\underset{1}{CO_2H} \cdot \underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2})$, und bei der Oxydation von m-Dinitrobenzol (132) mit Ferridcyankalium und Natronlauge.

Zur Darstellung (130, 133), erwärmt man 1 Thl. o-Nitrophenol mit etwas mehr als 1 Thl. Salpetersäure (1·37 spec. Gew.), kühlt das Phenol auf 0° ab, wäscht mit eiskaltem Wasser und destillirt unverändertes o-Nitrophenol mit Wasserdämpfen ab. Den Rückstand führt man in die Bariumsalze über und kocht diese mit 90 $\%$ Alkohol, in welchem dasjenige des 1-2-4-Dinitrophenols leicht, des 1-2-6-Dinitrophenols spurenweise löslich ist.

Krystallisirt aus Wasser in kurzen, hellgelben Nadeln, deren Schmp. (134) zu 61·78 und 63—64° angegeben wird. In kaltem Wasser etwas mehr, in kochendem weniger löslich als 1-2-4-Dinitrophenol und mit Wasserdämpfen weniger flüchtig als dieses. In Aether, Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol leicht löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar.

Salze. 1-2-6-Dinitrophenol ist eine schwächere Säure als 1-2-4-Dinitrophenol. Die meist gut krystallisirenden Salze verbinden sich immer nur in einem Verhältniss mit Krystallwasser.

Bariumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + H_2O$. Goldgelbe, platte Nadeln. Spec. Gew. (102) = 2·406 bei 20°. Fast unlöslich in siedendem 90proc. Alkohol. 1 Thl. löst sich bei 7° in 555 Thln.; bei 6° in 604·48 Thln.; bei 15° in 558·84 Thln. Wasser (102).

Methyläther (133), $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$. Farblose, bei 116° (133), resp. 118° (102) schmelzende Nadeln. Spec. Gew. (102) = 1·319 bei 20°. In 110 Thln. Alkohol von 95 Vol.-Proc. löslich. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht m-Dinitroanilin. (Schmp. 138°).

Aethyläther (133), $C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5$. Bei 57—58° schmelzende Nadeln.

2) $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NO_2}$ (ε). Dasselbe entsteht neben 1-3-4-(δ) und 1-2-5-(γ) Dinitrophenol, beim Nitriren von m-Nitrophenol. Der Methyläther entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Dinitroamidophenolmethyläther (248). (Schmp. 182°).

Zur Darstellung (117, 118, 135) wird m-Nitrophenol mit der gleichen Menge Salpetersäure (spec. Gew. = 1·2—1·25) erwärmt und das nach dem Erkalten gewaschene Produkt an Baryt gebunden. Die trockenen Bariumsalze werden wiederholt mit 95 $\%$ Alkohol ausgekocht, wobei das 1-2-3-Salz ungelöst bleibt. Die Trennung der beiden gelösten Salze kann durch Krystallisation aus Wasser bewirkt werden, in welchem das 1-3-4-Nitrophenolbarium am leichtesten löslich ist. Man kann auch die freie Säure mit Wasser destilliren, wobei nur das 1-3-6-Dinitrophenol übergeht.

Krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen, aus Alkohol in dunkelgelben Krystallen, welche bei 144° schmelzen. Beim Nitriren (118) entstehen γ-Trinitrophenol und Styphninsäure.

Kaliumsalz (117), $C_6H_3(NO_2)_2OK + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. In Alkohol schwerer löslich als die Salze des γ- und δ-Dinitrophenols. Bariumsalz (117). Braune Nadeln, in Wasser und Alkohol schwerer löslich als die γ- und δ-Salze.

Methyläther (117, 148), $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3$. Krystallisirt aus Alkohol in dicken, bei 118° schmelzenden Tafeln. Derselbe giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, Nitroamidophenolmethyläther, $C_6H_3\underset{1}{OCH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}$, welcher durch Aethylnitrit in m-Nitrophenolmethyläther übergeführt wird.

3. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$ (γ) (117). Darstellung s. ε-Dinitrophenol. Dasselbe krystallisirt in hellgelben, bei 104° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser und

Alkohol schwer, in heissem, sowie in Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Giebt beim Nitriren β- und γ-Trinitrophenol und Trinitroresorcin.

Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot K + 2H_2O$. Nadeln. Bariumsalz krystallisirt mit 2 und 3 Mol. Wasser.

Methyläther (117, 118), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot CH_3$. Flache, hellgelbe, bei 96° schmelzende Nadeln. Siedet oberhalb 360° unzersetzt. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Dinitroanilin, welches in das bei 170° schmelzende p-Dinitrobenzol (118) übergeführt werden kann.

4. $C_6H_3\overset{1}{OH}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$ (α) (gewöhnliches Dinitrophenol). Dasselbe entsteht beim Nitriren von Phenol (137) und bildet sich ebenso aus o- und p-Nitrophenol (136). Es entsteht ferner beim Kochen von Chlordinitrobenzol (91), $C_6H_3\overset{1}{Cl}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$, (Schmp. 50°) mit kohlensaurem Natrium, von m-Dinitroanilin (138), $C_6H_3\overset{1}{NH_2}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$ (Schmp. 175°) mit Kalilauge, neben β-Dinitrophenol bei der Oxydation von m-Dinitrobenzol (132) mit Ferridcyankalium und Natronlauge und bei anhaltendem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure (139) mit Salpetersäure.

Zur Darstellung erwärmt man p-Nitrophenol mit gleichen Theilen Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·37) und krystallisirt aus Alkohol um.

Krystallisirt aus Wasser in schwach gelblichen, rektangulären Tafeln, deren Schmp. zu 113—114° und 111·58° (134) angegeben wird. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen leichter flüchtig als β-Dinitrophenol. In kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem, leicht in warmem Aether, Benzol und Chloroform löslich. 1 Thl. löst sich bei 0° in 7261 Thln.; bei 18° in 197 Thln.; bei 100° in 21 Thln. Wasser (140). Das elektrische Leitungsvermögen ist von Ostwald (99) bestimmt. Phosphorpentachlorid liefert Chlordinitrobenzol, $C_6H_3\overset{1}{Cl}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$. Wird in eine warme wässerige Lösung von 2 Thln. Cyankalium eine concentrirte wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Thl. Dinitrophenol eingetragen, so entsteht metapurpursaures Kalium (141, 142), $C_7H_4N_3O_4K$, welches undeutliche braunrothe Krystalle mit grünem Reflex bildet.

Salze (102, 130). Die fast sämmtlich gut krystallisirenden Salze sind gelb gefärbt und in Wasser nicht leicht löslich. Die einzelnen Salze krystallisiren mit verschiedenem Wassergehalt. Kaliumsalz (102, 130), $C_6H_3(NO_2)_2OK + H_2O$, dunkelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 1·778 bei 20°. 1 Thl. ist bei 6° in 70·31; bei 7° in 59·2; bei 15° in 41·54 Thln. Wasser löslich. Bariumsalz (102), $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2·439 bei 20°. 1 Thl. ist bei 6° in 320·5; bei 15° in 200·9 Thln. Wasser löslich. Das Bariumsalz (130) krystallisirt auch mit 5, 6 und 7 Mol. Wasser.

Methyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot CH_3$. Durch Nitriren von Anisol resp. Anissäure mit Salpeterschwefelsäure, oder durch Einwirkung von Methylalkohol und Aetzkali auf Chlordinitrobenzol, $C_6H_3\overset{1}{Cl}\overset{2}{NO_2}\overset{4}{NO_2}$ dargestellt, krystallisirt in blassgelben, bei 88° schmelzenden Nadeln. Spec. Gew. (102) = 1·341 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 64·2 Thln. Alkohol (95 Vol.-Proc.) bei 21°; 1 Thl. ist bei 6° in 4257·65 Thln.; bei 15° in 3362·39 Thln. Wasser löslich (102). Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht m-Dinitroanilin.

Aethyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_2H_5$, analog dem vorigen dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 86—87° schmelzenden Nadeln.

Normalpropyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_3H_7$. Oel.

Isoamyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_5H_{11}$. Oel.

Allyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_3H_5$. Lange, bei 46—47° schmelzende Nadeln.

Glycerinäther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_3H_5(OH)_2$. Gegen 83° schmelzende Krystalle.

Phenyläther (143), $C_6H_3(NO_2)_2O \cdot C_6H_5$, aus Phenolkalium und Chlordinitrobenzol dargestellt, krystallisirt in langen, bei 71° schmelzenden Nadeln oder Prismen.

o-Nitrophenyläther (144), $C_6H_3(NO_2)_2O\cdot C_6H_4NO_2$. Bei 119° schmelzende Prismen.

p-Nitrophenyläther (144), $C_6H_3(NO_2)_2O\cdot C_6H_4NO_2$. Dünne, sechsseitige, bei 114° schmelzende Täfelchen.

Dinitrophenyläther (145), $C_6H_3(NO_2)_2O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Kurze, bei 195° schmelzende Krystalle.

Tetranitrodiphenylcarbonat, $CO(OC_6H_3(NO_2)_2)_2$. Durch Eintragen von Diphenylcarbonat in rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in hellgelben, bei 125·5° schmelzenden Warzen.

5. $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{3}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$ (δ) (117). Darstellung s. ε-Dinitrophenol. Krystallisirt aus Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Schmilzt bei 134°; unter Wasser bei 50 bis 60°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Beim Nitriren liefert es β und δ-(?) Trinitrophenol und Styphninsäure.

Bariumsalz, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 3H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche, rothbraune Prismen.

Methyläther, $C_6H_3(NO_2)_2O\cdot CH_3$, krystallisirt in feinen, goldgelben, bei 70° schmelzenden Nadeln. Mit Wasserdampf weniger leicht flüchtig als die γ-Verbindung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° entsteht Nitroamidoanisol, $C_6H_3\underset{1}{O}CH_3\underset{3}{N}H_2\underset{4}{N}O_2$ (Schmp. 129°), welches durch Aethylnitrit in p-Nitroanisol übergeht.

Trinitrophenole, $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1. Pikrinsäure, $C_6H_2\cdot\underset{1}{O}H\underset{2}{N}O_2\underset{4}{N}O_2\underset{6}{N}O_2$. Ihre Bildung bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure wurde schon im vorigen Jahrhundert beobachtet. Sie entsteht bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Phenol (146), p- und o-Nitrophenol und verschiedene Substitutionsprodukte des Phenols, z. B. Phenolsulfonsäuren (146), durch Oxydation des 1·3·5-Trinitrobenzols (132) mit Ferridcyankalium und Soda und durch Behandlung der verschiedensten complicirten Verbindungen, z. B. Salicin (147), Indigo, Seide, Aloë (148), sowie mancher Balsame und Harze mit Salpetersäure.

Zur Darstellung wird Phenol in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Phenolsulfonsäure mit concentrirter Salpetersäure (4—5 Mol.) nitrirt. Zur Reinigung wird die rohe Pikrinsäure in das schwer lösliche Kaliumsalz übergeführt und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die technische Darstellung der Pikrinsäure beruht ebenfalls auf der Nitrirung von Phenolsulfonsäure.

Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in hellgelben, glänzenden Blättchen, welche bei 121·08 (134) resp. 122·5° (149) schmelzen. Spec. Gew. = 1·813, resp. 1·7635 (97). Molekularbrechungsvermögen = 84·41 (ber. = 74·4). Elektrisches Leitungsvermögen ist von Ostwald (99) bestimmt. Die Säure lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, durch rasches Erhitzen verpufft sie [vergl. Berthelot (150)]. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser (151) lösen bei 5° 0·626 Thle.; bei 15° 1·161 Thle.; bei 20° 1·225 Thle.; bei 26° 1·380 Thle.; bei 77° 3·89 Thle. Pikrinsäure. Die Lösung reagirt sauer, schmeckt bitter und färbt Wolle und Seide echt gelb. Die Säure ist in Alkohol leicht löslich. Benzol löst 8—10 % bei gewöhnlicher Temperatur. Die Säure entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Bei der Destillation mit Chlorkalk entsteht Chlorpikrin neben Chloranil. Sie verbindet sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Alkaloiden zu leicht zersetzlichen Verbindungen. Zum Nachweis der Pikrinsäure kann der bittere Geschmack der Lösungen, die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes, die Eigenschaft Wolle und Seide zu färben, die Rothfärbung der wässerigen Lösung durch Cyankalium und die Fällbarkeit durch Bleiacetat

(152) benutzt werden. Zur quantitativen Bestimmung kann die Säure als schwer lösliches Acridinpikrat (153), $C_{13}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, oder als gänzlich unlösliche Nachtblau-Pikrinsäure (154), $C_{34}H_{36}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, gefällt werden.

Salze (158, 129, 160). Die pikrinsauren Salze krystallisiren gut und sind meist schwer löslich in Wasser. Sie explodiren durch Schlag und werden daher in der Sprengtechnik benutzt. Die Bildungswärme der Salze des Ammoniums, Kaliums und Natriums ist von BERTHELOT (155), SARRAU und VIEILLE (156), diejenige des Bariums, Bleis, Calciums, Kupfers, Magnesiums, Strontiums, Zinks von TSCHELZOW (157) bestimmt.

Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot NH_4$. Hellgelbe, rhombische Blätter, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Wird in der Feuerwerkerei und Sprengtechnik benutzt. Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot K$. Gelbe, glänzende, rhombische (162) Nadeln. Spec. Gew. (102) = 1·852 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 340·46 Thln,; bei 15° in 228·17 Thln. Wasser; bei 0° in 1138 Thln.; bei 20° in 735·6 Thln. 90proc. Alkohol. Explodirt beim Erhitzen und durch Schlag. Natriumsalz ist bei 15° in 10—14 Thln. Wasser löslich. Löslich in 80 Thln. kaltem 88—90proc. Alkohol (161). Lithiumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3O \cdot Li$. Spec. Gew. = 1·716 bei 19°; 1·724—1·740 bei 20°. Bariumsalz (102, 157), $(C_6H_2(NO_2)_3O)_2Ba + 4H_2O$. Spec. Gew. = 2·518 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 176·55; bei 15° in 119·38 Thln. Wasser. Bleisalz (102, 157), $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb + H_2O$. Spec. Gew. = 2·518 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 170·35; bei 15° in 113·17 Thln. Wasser. Silbersalz (102), $C_6H_2(NO_2)_3Ag + H_2O$. Spec. Gew. = 2·816 bei 20°. 1 Thl. löst sich bei 6° in 170·09; bei 15° in 113·09 Thln. Wasser. Verbindet sich mit Ammoniak (164). Ausserdem sind dargestellt, Magnesium (157, 159), Calcium (157, 158), Strontium, Zink (157, 158, 159, 160), Cadmium (159), Thallium (163), Aluminium (159), Mangan (159), Eisen (159), Cobalt (158, 159, 160), Nickel (158, 159) und Kupfersalze (157, 158, 159, 160).

Aethylaminsalz (166), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot NH_2C_2H_5$. Gelbe, bei 165° schmelzende Prismen. Zersetzt sich bei 169°. Neuridinsalz, $2C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_5H_{14}N_2$. Nadeln. Methylguanidinsalz (167), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_2H_7N_3$. Bei 192° schmelzende Nadeln. Kreatininsalz (168), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_4H_7N_3O$. Lange, hellgelbe, seideglänzende, sehr dünne Nadeln, welche gegen 240° schmelzen. Keatininkaliumpikrat (169), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_4H_7N_3O + C_6H_2(NO_2)_3OK$. Wird durch Pikrinsäure aus Harn gefällt. Feine, gelbe Nadeln. 100 Cbcm. Wasser lösen bei 20° 0·1806 Grm.; 100 Cbcm. Alkohol (1:5 Wasser) bei 15° 0·113 Grm. In Aether fast unlöslich. Harnstoffpikrat (166), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot CH_4N_2O$. Feine, bei 142° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Asparaginsalz, (166) $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_4H_8N_2O_3$. Grün und violett schillernde gelbe Prismen, welche sich gegen 180° ohne zu schmelzen zersetzen.

Pikrinsäure-Benzol (170), $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_6$. Durch Lösen von Pikrinsäure in siedendem Benzol dargestellt, bildet hellgelbe, rhombische Krystalle, welche bei 85—90° schmelzen. Verliert an der Luft Benzol und wird durch Wasser leicht in seine Componenten zerlegt.

Aether. Dieselben zerfallen mit Alkalien und Ammoniak in Pikrinsäure resp. Trinitroanilin und den betreffenden Alkohol.

Methyläther (171), $C_6H_2(NO_2)_3OCH_3$. Durch Nitriren von Anisol oder Anissäure oder durch Einwirkung von Silberpikrat auf Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in gelben, monoklinen (172) Tafeln, welche bei 64° schmelzen. Spec. Gew. = 1·408 bei 20°.

Aethyläther, $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$, aus Silberpikrat und Jodäthyl oder aus Chlortrinitrobenzol und Natrium- (173) resp. Kaliumalkoholat (174) dargestellt, krystallisirt in langen, fast farblosen, bei 78·5° schmelzenden Nadeln.

Jodäthyläther (175), $C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_4J$, entsteht aus Silberpikrat und Jodäthylen. Bei 69·5° schmelzende Nadeln.

Phenyläther (174), $C_6H_2(NO_2)_3OC_6H_5$, entsteht aus Pikrylchlorid und Phenolkalium. o-Nitrophenyläther (176), $C_6H_2(NO_2)_3OC_6H_4NO_2$. Kleine,

bei 172—173° schmelzende Nadeln. p-Nitrophenyläther (176), $C_6H_2(NO_2)_3O\cdot C_6H_4NO_2$. Dünne, bei 153° schmelzende Blättchen.

Acetat (177), $C_6H_2(NO_2)_3O\cdot COCH_3$. Dunkelgelbe, bei 75—76° schmelzende Krystalle.

Pikrocyaminsäure (178, 179), $C_8H_5N_5O_6$, existirt nur in Salzen, welche mit intensiv rother Farbe löslich sind. Das Kaliumsalz, $C_8H_4N_5O_6K$, entsteht beim Eintragen einer auf 60° erhitzten Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 4 Thln. Wasser in eine heisse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. Wasser. Grünglänzende, braunrothe Schuppen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. Explodirt bei 215° und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Ammoniumsalz, $C_8H_4N_5O_6\cdot NH_4$. Dem Murexid ähnliche braunrothe Krystalle mit grünem Reflex, wenig löslich in kaltem Wasser. Calciumsalz, $(C_8H_4N_5O_6)_2Ca + 3H_2O$. Grünglänzende Nadeln. Blei- und Silbersalz, bilden braunrothe Niederschläge.

2. γ-Trinitrophenol, $C_6H_2\cdot \underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (180), entsteht beim Nitriren von γ- und ε-Dinitrophenol. Kleine, weisse Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen. Aeusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem und in verdünnten Säuren. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Styphninsäure.

Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3O\cdot K$. Hochrothe Nadeln.

Bariumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba$. Hellbraune bis goldgelbe Schuppen.

3. β-Trinitrophenol (180), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht beim Nitriren von γ- oder δ-Dinitrophenol. Atlasglänzende Nädelchen oder Schüppchen, welche bei 96° schmelzen. Löslichkeit wie die γ-Verbindung. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Vereinigt sich mit Naphtalin zu einer, bei 72—73° schmelzenden Verbindung.

Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_3OK$. Hellrothe Krystalle.

Bariumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba + 4H_2O$. Rothbraune Prismen.

4. δ-Trinitrophenol (180), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$ (?), entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von δ-Dinitrophenol. Wird durch Ammoniak in ein bei 202° schmelzendes Dinitroamidophenol übergeführt.

Halogennitrophenole.

Chlornitrophenole, $C_6H_3ClNO_2OH$. 1. o-Chlor-o-nitrophenol (181), $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{6}{NO_2}$ entsteht neben $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}$ beim Behandeln von o-Chlorphenol mit verdünnter, kalter Salpetersäure (gleiche Theile Salpetersäure von 1·36 spec. Gew. und Wasser). Zur Trennung dienen die Bariumsalze. Gelbe, safranartig riechende Nadeln, welche bei 70° schmelzen. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Leicht in Chloroform, wenig in Wasser löslich.

Salze krystallisiren. Bariumsalz, $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + H_2O$. Kupferbraune Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich, nicht viel mehr in heissem.

2. o-Chlor-p-Nitrophenol (181), $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, Bildung wurde oben erwähnt. Dasselbe entsteht ausserdem durch Einwirkung von Chlor (182), resp. chlorsaurem Kalium (184) und Salzsäure auf p-Nitrophenol, und durch Behandlung von Chloramidonitrophenol (183), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$ mit Aethylnitrit. Weisse, atlasglänzende Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. In Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich.

Salze sind braun oder gelb gefärbt. Bariumsalz, $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + 7H_2O$. Dunkelgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Methyläther (185), $C_6H_3ClNO_2OCH_3$, durch Nitriren von o-Chlorphenylmethyläther dargestellt, krystallisirt aus Aether in farblosen, zu Drusen vereinigten Prismen, welche bei 93—94° schmelzen.

Aethyläther (186), $C_6H_3ClNO_2OC_2H_5$, entsteht durch Behandlung von p-Nitrophenetol mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Bei 78° schmelzende Nadeln.

3. m-Chlor-o-Nitrophenol, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von m-Chlorphenol (190) resp. beim Behandeln einer wässrigen Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin (190) mit salpetriger Säure und beim Kochen von $C_6H_3\underset{1}{NO_2}\underset{3}{Cl}\underset{6}{NO_2}$ (191) mit Natronlauge. Citronengelbe, dünne Prismen, welche bei 38·9° schmelzen. Wird die geschmolzene Substanz (191) mit Wasser abgekühlt, so fällt der Schmelzpunkt auf 32·7°, um nach einigen Tagen wieder auf 38·9° zu steigen.

Salze sind roth. Bariumsalz, $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + H_2O$. Scharlachrothe Nadeln.

Methyläther (190), $C_6H_3ClNO_2OCH_3$. Schwach gelblich grün gefärbte, bei 70·5° schmelzende Nadeln.

4. p-Chlor-o-Nitrophenol, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von p-Chlorphenol (187), durch Chloriren von o-Nitrophenol (187) und durch Erwärmen von $C_6H_3ClClNO_2$ (188) mit alkoholischem Kali, neben Dichloranilin. Gelbe, monokline (189) Prismen, welche bei 86—87° schmelzen. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In Wasser fast unlöslich, wenig in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform löslich.

Die gelben oder rothen Salze sind in Wasser meist schwer löslich. Bariumsalz, $(C_6H_3ClNO_2O)_2Ba + 4H_2O$.

Aethyläther (186), $C_6H_3ClNO_2OC_2H_5$, durch Nitriren von p-Chlorphenetol dargestellt, krystallisirt in Nadeln. Schmp. 61°.

Chlordinitrophenole, $C_6H_2Cl(NO_2)_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht durch Nitriren von o-Chlorphenol (192, 193), von o-Chlorphenolsulfonsäure (194), und Dichlor-p-phenolsulfonsäure (194), durch Chloriren und darauf folgendes Nitriren von o-Nitrophenol (187) und p-Nitrophenol (196), durch Chloriren (197) von 1·2·4-Dinitrophenol (Schmp. 114°), durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (198), und durch Reduktion der Pikrinsäure (197), Diazotiren des Amidodinitrophenols und Behandlung der Diazoverbindung mit Salzsäure. Gelbliche Blättchen oder sechsseitige Tafeln, welche bei 110—111° schmelzen. In heissem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Salze (195, 181) sind gelb gefärbt. Bariumsalz, $(C_6H_2Cl(NO_2)_2O)_2Ba + 9\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe, prismatische Nadeln. Enthält nach anderen Angaben 9 resp. 10 Mol. H_2O.

Durch Einwirkung von Königswasser auf Sulfophenylglycocoll (199), $C_6H_4(SO_3H)NH\cdot CH_2CO_2H$, entsteht ein bei 96° schmelzendes Chlordinitrophenol, vielleicht identisch mit 1-2-4-6-Chlordinitrophenol.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Nitriren von p-Chlorphenol (200) und p-Chlorphenolsulfonsäure (201), beim Chloriren von 1·2·6-Dinitrophenol (202), beim Kochen von Dichlordinitrobenzol (203), $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$ (Schmp. 104°) mit Soda oder von Chlordinitroanilin (204) (Schmp. 144·7°) mit Kalilauge, endlich beim Nitriren von Chlorsalicylsäure (205), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{Cl}$. In kleiner Menge entsteht es neben der vorigen Verbindung bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (198). Krystallisirt aus Wasser in hellgelben Blättern oder Nadeln, aus Chloroform wird es in monoklinen (206) Krystallen abgeschieden. Schmilzt bei 80·5°. Schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich.

Salze sind gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich. Bariumsalz, $[C_6H_2Cl(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$. In siedendem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Methyläther (204), $C_6H_2Cl(NO_2)_2O\cdot CH_3$. Bei 65·4° schmelzende Blättchen.

Aethyläther (201), $C_6H_2Cl(NO_2)_2O\cdot C_2H_5$. Bei 54—55° schmelzende Tafeln.

3. Es existiren zwei Chlordinitrophenole unbekannter Constitution. Das eine (203), welches lange, bei 70° schmelzende Nadeln bildet, entsteht durch Einwirkung von Soda auf Dichlordinitrobenzol, $C_6H_2\underset{1}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{2}{NO_2}\underset{(3\ \text{oder}\ 5)}{NO_2}$ (Schmp. 101°). Das zweite entsteht nach PETERSEN (201, 207) neben dem bei 80·5° schmelzenden, beim Nitriren der aus rohem Chlorphenol dargestellten Chlorphenolsulfonsäure. Nadeln oder Tafeln, welche bei 114° schmelzen. Von FAUST (208) liegen widersprechende Angaben vor.

Dichlornitrophenole, $C_6H_2Cl_2NO_2\cdot OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Cl}$, entsteht beim Nitriren von Dichlorphenol-p-sulfonsäure (195) und beim Chloriren von p-Nitrophenol (184, 196). Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Säulen (184), welche bei 125° schmelzen. Mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. In kochendem Wasser wenig löslich, ebenso in kaltem Alkohol, löslich in Aether und Chloroform. Wird die Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{6}{Cl}$ (Schmp. 65°). Ueber den Schmelzpunkt erhitzt zerfällt das Dichlornitrophenol (184) in Dichlorchinon, Stickoxyd und Stickstoff.

Salze (184, 196) sind gelb oder orangeroth.

Aethyläther (196), $C_6H_2Cl_2NO_2O\cdot C_2H_5$, schmilzt bei 35°.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Nitriren von 1-2-4-Dichlorphenol (209), (Schmp. 43°) und seiner Sulfonsäure (193), sowie von Dichlorphenol-o-sulfonsäure (195), beim Chloriren von Chlornitrophenol (187, 194) und von Nitrophenol-p-sulfonsäure (210). Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Blättchen, aus Chloroform in rhombischen Tafeln, welche bei 121—122° schmelzen. Spec. Gew. 1·59. In Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich.

Die Salze (209) sind roth.

Methyläther (211), $C_6H_2Cl_2NO_2O\cdot CH_3$. Durch Nitriren von Dichloranisol, $C_6H_3\underset{1}{OCH_3}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}$, dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 43·5° schmelzenden Nadeln.

Aethyläther (209), $C_6H_2Cl_2NO_2O\cdot C_2H_5$. Perlmutterglänzende, bei 29° schmelzende Prismen.

Acetat (209), $C_6H_2Cl_2NO_2\cdot OCOCH_3$. Weisse, bei 77° schmelzende Nadeln.

3. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{Cl}$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf p-Dichlorchinonoxim (212), $C_6H_2\underset{1}{O}\underset{2}{Cl}\underset{4}{(N\cdot OH)}\underset{5}{Cl}$. Krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in atlasglänzenden Nadeln, aus absolutem Alkohol in dicken Prismen, welche bei 115—116° schmelzen. Mit Wasser etwas flüchtig. Schmeckt nicht bitter.

4. Dichlornitrophenol (193) unbekannter Constitution, entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von rohem Dichlorphenol und seiner Sulfonsäure. Hellgelbe bei 95° schmelzende Nadeln.

Trichlornitrophenole, $C_6HCl_3NO_2OH$. 1. $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$ entsteht beim Verseifen seiner Aether (213, 214), welche sich durch Nitriren der Aether, des s-Trichlorphenols darstellen lassen. Glänzende, farblose Nadeln, welche bei 69° schmelzen. In Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich.

Methyläther (211), $C_6HCl_3NO_2O\cdot CH_3$, durch Nitriren von Trichloranisol dargestellt, bildet gelblich weisse, bei 48·5° schmelzende Nadeln.

Aethyläther, $C_6HCl_3NO_2O\cdot C_2H_5$. Bei 53—54° schmelzende Krystalle.

2. $C_6H\cdot\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{4}{NO_2}$, entsteht beim Nitriren von Trichlorphenol (25) (Schmp. 53°). Nadeln, welche bei 146° unter Zersetzung schmelzen.

Aethyläther, $C_6HCl_3NO_2O\cdot C_2H_5$. Bei 68—69° schmelzende Nadeln.

Trichlordinitrophenol (211), $C_6\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{Cl}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Cl}\underset{5}{NO_2}\underset{6}{Cl}$. Der Methyläther entsteht beim Nitriren von Trichloranisol, $C_6H_2\underset{1}{OCH_3}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Cl}\underset{6}{Cl}$, mit Salpeterschwefelsäure. Gelbe, bei 90—91° schmelzende Prismen.

Aethyläther (215). Bei 100° schmelzende Prismen.

Bromnitrophenole, $C_6H_3BrNO_2OH$. 1. o-Brom-p-nitrophenol $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren von p-Nitrophenol (216, 217). Lange, weisse Nadeln, welche bei 102° schmelzen. In siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Salze sind gelb oder orange gefärbt.

Methyläther (219), $C_6H_3BrNO_2OCH_3$, welcher auch in kleiner Menge beim Nitriren von m-Bromanissäure entsteht, bildet bei 106° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (219), $C_6H_3BrNO_2O\cdot C_2H_5$. Hellgelbe, bei 98° schmelzende Nadeln. Durch Bromiren von p-Nitrophenetol entsteht ein bei 138° schmelzendes Bromnitroderivat.

2. m-Brom-o-nitrophenol (220), $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von Brom-o-dinitrobenzol (Schmp. 59·4°) mit Natronlauge. Gelbe, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln, welche bei 44° schmelzen. In Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. Salze sind roth oder orange gefärbt.

3. p-Brom-o-nitrophenol, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht beim Bromiren von o-Nitrophenol (216), in kleiner Menge beim Kochen von Brom-o-dinitrobenzol (220) mit Natronlauge, beim Nitriren von p-Bromphenol (221) und beim Erhitzen von Bromnitrosalicylsäure (231) mit Wasser auf 210°. Lange, schwefelgelbe Nadeln, dem monoklinen (222) System angehörend, welche bei 88° schmelzen. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. In kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem, leicht in Aether löslich.

Salze sind roth.

Methyläther (219), $C_6H_3BrNO_2O\cdot CH_3$. Lange, farblose, bei 88° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (219), $C_6H_3BrNO_2O\cdot C_2H_5$. Krystalle, welche bei 43° schmelzen. Nach Hallock liegt der Schmp. bei 47°.

4. Brom-m-Nitrophenol, entsteht beim Bromiren von m-Nitrophenol (223, 224). Lange, gelbe Nadeln, deren Schmp. zu 110° (223) und 147° (224) angegeben wird. Wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Aether und Alkohol löslich.

Die Salze sind roth.

Methyläther (223), $C_6H_3BrNO_2O\cdot CH_3$. Bei 103—104° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (224), $C_6H_3BrNO_2O\cdot C_2H_5$. Gelbliche, bei 57° schmelzende Prismen.

Bromdinitrophenole, $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren von o-p-Dinitrophenol, beim Nitriren von o-Bromphenol (225), von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure (226), von Bromphenoldisulfonsäure (226), beim Erhitzen von Pikrinsäure (227) mit Brom und Wasser und beim Kochen von Bromdinitroanilin (Schmp. 144°) mit Kalilauge. Gelbe, monokline Prismen, welche bei 118·2° schmelzen. Leicht in siedendem Alkohol, noch leichter in Aether löslich.

Salze sind gelb gefärbt.

Methyläther (218), $C_6H_2Br(NO_2)_2O\cdot CH_3$. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Bromanissäure dargestellt, krystallisirt in gelbgefärbten, bei 47—48° schmelzenden Prismen.

2. m-Bromdinitrophenol (228), entsteht durch mehrstündiges Kochen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmp 117·4°) mit Kalilauge. Blättchen, Nadeln oder grosse Prismen (aus Alkohol, resp. Aether), welche bei 91·5° schmelzen. In Alkohol und Aether leicht löslich.

Methyläther, $C_6H_2Br(NO_2)_2O\cdot CH_3$. Kleine, bei 109·4° schmelzende Prismen.

3. $C_6H_2\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Nitriren von p-Bromphenol (228), beim Bromiren von 1-2-6-Dinitrophenol (228) (Schmp. 61·7°), beim Nitriren des durch Einwirkung von Brom auf o-Nitrophenol (229) entstehenden Bromnitrophenols (neben dem bei 118·2° schmelzenden Bromdinitrophenol). Lange, goldgelbe, monokline (222) Nadeln, welche bei 85·6° schmelzen (228). Ziemlich leicht in heissem Wasser löslich.

Salze (227, 228) sind gelb oder roth.

Aethyläther (230), $C_6H_2Br(NO_2)_2O\cdot C_2H_5$. Kleine, bei 66° schmelzende Nadeln.

Dibromnitrophenole, $C_6H_2Br_2NO_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Br}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren des p-Nitrophenols (216), der p-Nitrophenolsulfonsäure (232), der beiden Nitrosalicylsäuren (231) (in kleiner Menge), beim Nitriren von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure (233) und von Tribromphenol (234). Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 141—142° schmelzen. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

Salze krystallisiren. Bariumsalz, $(C_6H_2Br_2NO_2O)_2Ba + 10H_2O$. Grüne Nadeln.

Methyläther, $C_6H_2Br_2NO_2O\cdot CH_3$. Bei 122·6° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (219), $C_6H_2Br_2NO_2O\cdot C_2H_5$. Grosse Nadeln oder quadratische Säulen, welche bei 108° schmelzen.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren von o-Nitrophenol (216, 235), beim Nitriren von 1-2-4-Dibromphenol (236), von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure (234) oder Dibrom-p-phenoldisulfonsäure (233). Krystallisirt aus Alkohol in grossen, goldgelben, monoklinen (222) Prismen, welche bei 117·5° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser sehr schwer löslich.

Salze sind roth.

Methyläther, $C_6H_2Br_2NO_2O\cdot CH_3$. Schwach grünlich gelbe, bei 76·7° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (219), $C_6H_2Br_2NO_2O\cdot C_2H_5$. Bei 46° schmelzende Krystalle.

3. Dibrom-m-nitrophenol (224) entsteht beim Bromiren von m-Nitrophenol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Blättern, welche bei 91° schmelzen.

Salze sind roth gefärbt.

Aethyläther, $C_6H_2Br_2NO_2O\cdot C_2H_5$. Schwach gelbliche, bei 110° schmelzende Nadeln.

Tribrom-m-nitrophenol (224, 237), $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf m-Nitrophenol bei 100°. Wenig gefärbte Nadeln, deren Schmp. zu 85° (224) und 89° (237) angegeben wird. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Salze sind gelb oder hellroth.

Aethyläther (224), $C_6HBr_3NO_2O\cdot C_2H_5$. Grosse, bei 79° schmelzende Prismen.

Propionat (214), $C_6HBr_3NO_2OCOC_2H_5$. Bei 70—71° schmelzende Schuppen.

Chlorbromnitrophenole.

o-Chlor-p-brom-o-nitrophenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht beim Nitriren von o-Chlor-p-bromphenol (238). Schmilzt bei 114°.

Chlorbrom-p-nitrophenol entsteht neben dem vorigen beim Nitriren von o-Chlor-p-bromphenol (238), sowie beim Bromiren von o-Chlor-p-nitrophenol (239). Schmilzt bei 137°.

p-Chlor-o brom-o-nitrophenol (240), $C_6H_2\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{Br}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NO_2}$, entsteht beim Bromiren von p-Chlor-o-Nitrophenol. Schmilzt bei 125°.

Jodnitrophenole (241), $C_6H_3JNO_2OH$. 1. α-Jod-o-nitrophenol. Beim Behandeln einer Lösung von o-Nitrophenol in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd entstehen zwei Jodnitrophenole, von denen das Kaliumsalz der α-Verbindung in Alkohol am wenigsten löslich ist. Lange, gelbe Nadeln, welche bei 90—91° schmelzen. Mit Wasserdampf schwer flüchtig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

2. β-Jod-o-nitrophenol. Kurze, gelbe, bei 66—67° schmelzende Nadeln. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Löslichkeit wie die α-Verbindung.

3. Jod-p-nitrophenol, analog dem vorigen aus p-Nitrophenol dargestellt, krystallisirt in kleinen, derben, hellgelben Nadeln, welche bei 154—155° schmelzen. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. In Alkohol und Wasser schwer löslich.

Joddinitrophenole, $C_6H_2J(NO_2)_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{J}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht aus o-p-Dinitrophenol mit Jod und Jodsäure (217) in alkalischer Lösung oder mit Jod und Quecksilberoxyd (227). Lange, feine, citronengelbe Nadeln, welche bei 106° schmelzen.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{J}\underset{6}{NO_2}$, entsteht beim Jodiren (225, 227) von oo-Dinitrophenol. Lange, chromgelbe Nadeln, welche bei 112·9° schmelzen.

Dijodnitrophenole, $C_6H_2J_2NO_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{J}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{J}$, entsteht beim Jodiren von p-Nitrophenol, p-Nitrophenol-o-sulfonsäure (232) und Nitrosalicylsäure (242) [vergl. PIRIA (243)]. Grosse, farblose Prismen, welche bei 156·5° schmelzen und sich bei 175° zersetzen. In Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol. Salze sind roth.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{J}\underset{6}{J}$. Durch Jodiren von o-Nitrophenol (244) dargestellt, krystallisirt in feinen, dunkelgelben, bei 98° schmelzenden Nadeln. In Wasser wenig, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich.

Bromjodnitrophenole (244), $C_6H_2BrJNO_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{J}$, entsteht beim Jodiren von o-Brom-p-nitrophenol. Flache Prismen.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{J}$ analog dem vorigen aus p-Brom o-nitrophenol dargestellt, krystallisirt in monoklinen (245) Tafeln, welche bei 104·2° schmelzen. Mit Wasserdampf flüchtig.

Amidophenole,*) $C_6H_4NH_2OH$. o-Amidophenol entsteht durch Reduction von o-Nitrophenol (1, 2), am besten mit Zinn und Salzsäure (2). Neben

*) 1) HOFMANN, Ann. 103, pag. 351. 2) FITTIKA, Ber. 13, pag. 1536. 3) BRUNK, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 205. 4) MÜHLHÄUSER, Ann. 207, pag. 235 u. f. 5) VATER, Journ. pr. Chem. Ber. 29, pag. 286 u. f. 6) FÖRSTER, Journ. pr. Chem. 21, pag. 341 u. f. 7) WEDDIGE, Journ. pr. Chem. 24, pag. 248 u. f. 8) WAGNER, Journ. pr. Chem. 27, pag. 201 u. f. 9) GRIESS, Ber. 13, pag. 246. 10) Ders. Ber. 13, pag. 647. 11) KNORR, Ber. 22, pag. 2081 12) GROLL, Journ. pr. Chem. 12, pag. 208. 13) LADENBURG, Ber. 9, pag. 1524. 14) ZINKE u. HABERLAND, Ann. 226, pag. 69. 15) HEROLD, Ber. 15, pag. 1685. 16) ASCHAN, Ber. 20, pag. 1523. 17) BENDER, Ber. 19, pag. 2268. 18) Ders., Ber. 19, pag. 2951. 19) SANDMEYER, Ber. 19, pag. 2655. 20) KALCKHOFF, Ber. 16, pag. 1825 21) v. CHETMICKI, Ber. 20, pag. 177. 22) GRÖNVIK, Bul soc. 25, pag. 177. 23) BENDER, Ber. 19, pag. 2272. 24) BENEDIX, Ber. 11, pag. 2264. 25) FISCHER, Journ. pr. Chem. 19, pag. 318. 26) VATER, Journ. pr. Chem. 29, pag. 286 u. f. 27) CONRAD und LIMPACH, Ber. 21, pag. 1654. 28) BERLINERBLAU, Journ. pr. Chem. 30, pag. 97 u. f. 29) FÖRSTER, Ber. 21, pag. 1857. 30) THATE, Journ. pr. Chem. 29, pag. 175. 31) FRITCHE, Journ. pr. Chem. 20, pag. 288. 32) HANTZCH, Ber. 16, pag. 1948.

anderen Produkten wird es beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit Phenylhydrazin (102) gebildet. Rhombische Schuppen, welche bei 170° schmelzen und sich leicht braun färben. Sublimirt. Bei 0° in 59 Thln. Wasser und 23 Thln. Alkohol löslich. Durch Einwirkung von Chlor auf die Eisessiglösung des Chlorhydrats entsteht als Endprodukt Hexachlordiketohexen, $C_6Cl_6O_2$. Bei der Oxydation (25) von salzsaurem o-Amidophenol entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirender Farbstoff, $C_{24}H_{10}N_3O_2$.

Salzsaures Salz, $C_6H_4NH_2OH \cdot HCl$. Lange Nadeln. Bei 0° in 1·25 Thln. Wasser und 2·36 Thln. Alkohol löslich. Essigsaures Salz, $C_6H_4NH_2OH \cdot CH_3CO_2H$. Schmilzt bei 150°. Bei 0° in 65 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol löslich.

Methyläther (3), $C_6H_4NH_2O \cdot CH_3$. Farbloses Oel. Siedet (4) unter 734 Millim. Druck bei 226·5°. Spec. Gew. = 1·108 bei 26°.

Die Salze (4, 5) sind meist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Pikrat, $C_6H_4NH_2O(CH_3)_3$ $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe, in kaltem Alkohol und Aether schwer lösliche Nadeln.

Aethyläther (6), $C_6H_4NH_2O \cdot C_2H_5$. Oel, welches unter 756 Millim. Druck bei 229° siedet. Bleibt bei −21° flüssig.

Oxäthyläther (7), $C_6H_4NH_2O \cdot C_2H_4OH$, entsteht bei der Reduction von Benzoyloxäthylnitrophenyläther, $C_6H_4NO_2OC_2H_4OCOC_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure, und zwar neben Benzoësäure. Perlmutterglänzende, farblose, allmählich braun werdende Blättchen, welche bei 89—90° schmelzen. In Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol löslich.

Amidoäthyläther (7), $C_6H_4NH_2OC_2H_4NH_2$. Das Chlorhydrat entsteht beim Behandeln des Amidoäthyl-o-nitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure und bildet lange Nadeln. Wird durch Eisenchlorid zu einem in grün schillernden Nadeln krystallisirenden Körper oxydirt, welcher in Wasser mit rother Farbe löslich ist.

Aethylenäther (8), $(C_6H_4NH_2O)_2C_2H_4$. Durch Reduction des entsprechenden Nitrophenoläthers dargestellt, krystallisirt in rhombischen Täfelchen oder Blättchen, welche bei 128° schmelzen.

Methylamidophenol (4). Der Methyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown NHCH_3 \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf o-Amidophenolmethyläther. Siedet bei 218–220°.

---

34) Bantlin, Ber. 11, pag. 2101. 35) Patent, Ber. 21 (R.), pag. 875. 36) Patent, Ber. 22 (R.), pag. 849. 37) Pfaff, Ber. 16, pag. 614, 1139. 38) Wagner, Journ. pr. Chem. 32, pag. 70 u. f. 39) Wagner, Journ. pr. Chem. 27, pag. 206 u. f. 40) Patent, Ber. 22 (R.), pag. 622. 41) Patent, Ber. 21 (R.), pag. 683. 42) Calm, Ber. 16, pag. 2786 u. f. 43) Patent, Ber. 20 (R.), pag. 314. 44) Schmitt u. Cooke, Kekulé Lehrb. 3, pag. 62. 45) Schmitt, Jahresb. 1864, pag. 423. 46) Lossen, Ann. 175, pag. 295 u. f. 47) Griess, Ber. 19, pag. 314. 48) Bandrowsky, Ber. 22 (R.), pag. 404. 49) Andresen, Journ. pr. Chem. 23, pag. 173. 50) Schmitt u. Adresen, Journ. pr. Chem. 23, pag. 435. 51) Schmitt, Journ. pr. Chem. 19, pag. 317. 52) Brunk, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 205. 53) Salkowski, Ber. 7, pag. 1009. 54) Liebermann und Kostanecki, Ber. 17, pag. 884. 55) Limpricht, Ber. 22, pag. 2908. 56) Philip u. Calm, Ber. 17, pag. 2431. 57) Patent, Ber. 22 (R.), pag. 523. 58) Morse, Ber. 11, pag. 232. 59) Köhler, Journ. pr. Chem. 29, pag. 257 u. f. 60) Kalckhoff, Ber. 16, pag. 374. 61) Steudemann, Ber. 16, pag. 2335. 62) Holzmann, Ber. 21, pag. 2056. 63) Stuckenberg, Ann. 205, pag. 66 u. f. 64) Gauhe, Ann. 147, pag. 66. 65) Lautemann, Ann. 125, pag. 1. 66) Heintzel, Journ. pr. Chem. (I) 100, pag. 183. 67) Ders., Ber. 1. pag. 111. 68) Bamberger, Ber. 16, pag. 2400. 69) Weidel u. Gruber, Ber. 10, pag. 1137. 70) Kollrepp, Ann. 234, pag. 1 u. f. 71) Herold, Ber. 15, pag. 1684. 72) Seifart, Ann. Suppl. 7, pag. 202. 73) Fischer, Ann. Supl. 7, pag. 189. 74) Jäger, Ber. 8, pag. 895. 75) Hölz, Journ. pr. Chem. 32, pag. 65 u. f. 76) Städel, Ann. 217, 55 u. f. 77) Schütt,

Dimethylamidophenol (9), $C_6H_4OHN(CH_3)_2$, entsteht neben Chlormethyl bei der trockenen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol. Weisse, rhombische Prismen, welche bei 45° schmelzen. In siedendem Wasser sehr wenig, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und Kalilauge löslich.

Dimethylamidophenolmethyläther (4, 9), $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, entsteht bei der Destillation von Trimethylamidophenol (s. d.), sowie aus Jodmethyl und o-Amidophenolmethyläther. Siedet bei 210—212°. Spec. Gew. = 1·1016 bei 23°.

Trimethylamidophenol (9), $C_6H_4OH\cdot N(CH_3)_3OH$.

Zur Darstellung wird eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Amidophenol in Methylalkohol mit 3 Thln. Jodmethyl gemischt und dann concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Die kühl gehaltene Mischung, welche nach einiger Zeit sauer reagirt, wird so oft mit Kali versetzt, bis die neutrale Reaction bleibt, dann der Methylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit Jodwasserstoff versetzt, und das Jodhydrat nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle mit Silberoxyd zerlegt.

Weisse Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Verliert bei 105° ein Mol. Wasser unter Bildung des Anhydrids, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown N(CH_3)_3\end{smallmatrix}$, welches bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther übergeht.

Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Kohlensäure zu gut krystallisirenden Salzen. Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{14}NOCl)_2\cdot PtCl_4$, bildet gelbrothe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Methyläther, $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown N(CH_3)_3\cdot OH\end{smallmatrix}$. Das Jodid entsteht aus Trimethylamidophenol (10), Jodmethyl und Aetzkali oder aus o-Amidophenolmethyläther (4) und Jodmethyl. Krystallisirt in langen Nadeln. Die freie Base ist eine stark alkalische, zerfliessliche Masse, welche leicht Kohlensäure anzieht.

Aethylamidophenol (6), $C_6H_4OHNHC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen seines Aethyläthers mit rauchender Salzsäure auf 150°. Rhombische Tafeln, welche bei 169·5° schmelzen. Siedet bei 230—240° unter Zersetzung. In Alkohol sehr

Journ. pr. Chem. 32, pag. 61. 78) LINDNER, Ber. 18, pag. 611. 79) BÖHMER, Journ. pr. Chem. 24, pag. 469. 80) MÖHLAU, Ber. 15, pag. 2493. 81) Ders., Ber. 16, pag. 2850. 82) LELLMANN und GROTHMANN, Ber. 17, pag. 2731. 83) MÖHLAU und OEHMICHEN, Journ. pr. Chem. 24, pag. 479. 84) DACCOMO, Ber. 18. pag. 1168. 85) SEIFERT, Journ. pr. Chem. 28. pag. 437. 86) BANTLIN, Ber. 11, pag. 2106. 87) CAHOURS, Ann. 74, pag. 301. 88) ANDREÄ, Journ. pr. Chem. 21, pag. 327. 89) HÜBNER, Ann. 210, pag. 382. 90) BARBAGLIA, Ber. 7, pag. 1259. 91) SCHMITT u. ANDERSEN, Journ. pr. Chem. 23, pag. 437. 92) Dies., Journ. pr. Chem. 24, pag. 426 u. f. 93) HIRSCH, Ber. 13, pag. 1903. 94) DABNEY, Am. Journ. 5, pag. 20 u. f.; Ber. 16, pag. 1498. 95) HÜBNER, Ann. 210, pag. 388. 96) WÖHLER, POGG. Ann. 13, pag. 448. 97) GIRARD, Ann. 88, pag. 281. 98) Ders., Jahresb. 1855, pag. 535. 99) LEA, Jahresb. 1861, pag. 637. 100) PETERSEN, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 378. 101) SMOLKA, W. Mon. 8, pag. 391 u. f.; Ber. 20 (R.), pag. 714. 102) BARR, Ber. 20, pag. 1497. 103) FISCHER und HEPP, Ber. 21, pag. 674. 104) WENDER, Ber. 22 (R.), pag. 689. 105) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 22, pag. 1788. 106) LEVY u. CURCHOD, Ann. 252, pag. 330. 107) SCHÖPFF, Ber. 22, pag. 900. 108) GRIESS, Journ. pr. Chem. 5, pag. 1 u. f. 109) GRIESS, Ber. 15, pag. 447. 110) LIPPMANN u. FLEISSNER, Wien. Mon. 7, pag. 95; Ber. 19 (R.), pag. 396. 111) Dies., Wien. Mon. 6, pag. 807 u. f.; Ber. 19 (R.), pag. 26. 112) HENRIQUES, Ann. 215, pag. 334. 113) GRIESS, Ann. 154, pag. 202. 114) FAUST, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 339. 115) MÜLLER, Ann. 173, pag. 315.

leicht, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heissem Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich. Schwache Base, deren Salze sich beim Eindampfen zersetzen. Das Nitrosoderivat krystallisirt in Blättchen. Schmelzpunkt 121·5°.

Aethyläther (6), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}\right.$. Das Bromhydrat entsteht durch Erhitzen von 100 Grm. o-Amidophenoläthyläther mit 84 Grm. Bromäthyl auf 60°. Die Base ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 234 bis 236° siedet. Bleibt bei — 21° flüssig. Spec. Gew. = 1·021 bei 18·3°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Bildet gut krystallisirende Salze.

Oxäthylamidophenol (11), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\NHCH_2CH_2OH\end{matrix}\right.$. Das Chlorhydrat entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Amidophenol und Aethylenchlorhydrin mit Wasser auf 150°. Die Base ist ein bei 290—310° siedendes Oel, welches sich an der Luft rasch bräunt und in Säuren und Alkalien löslich ist. Geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° in Chloräthylamidophenol, $C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\NH\cdot CH_2CH_2Cl\end{matrix}\right.$, über, welches beim Kochen mit Natronlauge Phenmorpholin, $C_6H_4\left<\begin{matrix}O-CH_2\\ \quad\;|\\NH-CH_2\end{matrix}\right>$, bildet.

Methyläther (11), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OCH_3\\NHCH_2CH_2OH\end{matrix}\right.$, aus o-Amidophenolmethyläther und Aethylenchlorhydrin dargestellt, ist ein dickes, farbloses Oel, welches bei 295° siedet. Reducirt Goldchlorid in der Kälte.

Oxäthylmethylamidophenolmethyläther (11), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OCH_3\\NCH_3C_2H_4OH\end{matrix}\right.$, aus Methylamidophenolmethyläther und Aethylenchlorhydrin dargestellt, ist ein bei 290° siedendes Oel.

Diäthylamidophenol (6), $C_6H_4OHN(C_2H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen seines Aethyläthers mit rauchender Salzsäure auf 130°. Farblose, gewürzhaftriechende Flüssigkeit, welche bei 219—220° siedet. Färbt sich an der Luft smaragdgrün.

Die gut krystallisirenden Salze sind wenig beständig, in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Aethyläther (6), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$, wird durch Erhitzen von Amidophenetol mit Jodäthyl und Alkohol auf 120°—130° dargestellt. Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter 754·3 Millim. Druck bei 227—228° siedet. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Salze krystallisiren nicht.

Oxydinitrodiphenylamin (107), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\NH\underset{1}{C_6H_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\end{matrix}\right.$, entsteht beim Erhitzen von 10 Grm. o-Amidophenol mit 24 Grm. Dinitrobrombenzol, $C_6H_3\underset{1}{Br}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}$, auf 130—140°. Orangefarbene Nadeln oder Blättchen, welche bei 198—199° schmelzen. In Alkohol leicht löslich, löslich in Aether, ziemlich in Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. In Alkalien mit dunkelrother Farbe löslich.

Methyläther (107), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OCH_3\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right.$. Rothe, bei 151° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (107), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right.$. Rothe, bei 164° schmelzende Nadeln.

Acetat (107), $C_6H_4\left<\begin{matrix}OCOCH_3\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right.$. Gelbe, bei 150° schmelzende Nadeln.

Formylamidophenoläthyläther (12), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NHCOH}$, aus dem Phenoläther und Ameisensäureäther dargestellt, bildet bei 62° schmelzende Krystalle. Siedet im Wasserstoffstrom bei 292°.

Acetylamidophenol, $C_6H_4OHNHCOCH_3$. Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid (14). Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, wird mit Essigsäure verdünnt und mit Wasser ausgefällt. Bildet sich auch beim Kochen von Aethenylamidophenol (13) mit verdünnter Schwefelsäure. Weisse Blättchen, welche bei 201° schmelzen. In heissem Wasser, in Alkohol und Kali leicht löslich. Mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Aethenylamidophenol

Methyläther (4), $C_6H_4<^{OCH_3}_{NHCOCH_3}$. Perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 78° (4) resp. 84° (15) schmelzen. Siedet bei 303—305°.

Aethylenäther (8), $C_2H_4(OC_6H_4NHCOCH_3)_2$. Mikroskopische, bei 226° schmelzende Nadeln.

Aethenylamidophenol (13), $C_6H_4<^{O}_{N}>C-CH_3$, entsteht bei längerem Kochen von o-Amidophenol und Acetanhydrid. Farblose, bei 200—201° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich ist. Spec. Gew. = 1·1365 bei 0°. Base, welche leicht zersetzliche Salze bildet.

Acetylamidoäthylphenylcarbonat (17), $C_6H_4<^{OCO_2C_2H_5}_{NHCOCH_3}$, schmilzt bei 77—78°.

Chloracetylamidophenol (16), $C_6H_4OHNHCOCH_2Cl$. Durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Amidophenol dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden, bei 136° schmelzenden Blättern.

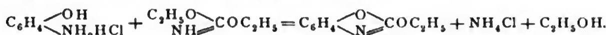
Amidoäthylphenylcarbonat (17), $C_6H_4<^{OCO_2C_2H_5}_{NH_2}$, durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung dargestellt, bildet bei 95° schmelzende Krystalle.

o-Oxyphenylurethan (18), $C_6H_4OHNHCO_2C_2H_5$, wird aus Chlorkohlensäureäther und Amidophenol dargestellt und krystallisirt aus Aetheralkohol in triklinen, tafelförmigen, bei 85° schmelzenden Prismen.

o-Anhydroamidophenylkohlensäure, Carbonylamidophenol, $C_6H_4<^{O}_{NH}>CO$ oder $C_6H_4<^{O}_{N}>C-OH$. Dasselbe entsteht unter Alkoholabspaltung bei der Destillation von Amidoäthylphenylcarbonat (17, 18), $C_6H_4<^{OCO_2C_2H_5}_{NH_2}$, und von Oxyphenylurethan (22), $C_6H_4<^{OH}_{NHCO_2C_2H_5}$, beim Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (20) resp. salzsaurem Amidophenol mit Harnstoff (19), beim Behandeln einer Benzol- oder Chloroformlösung von Amidophenol mit $COCl_2$ (21), und durch Einwirkung von Salzsäure auf den Aether (19), $C_6H_4<^{O}_{N}>C\cdot OC_2H_5$, welcher dabei Chloräthyl abspaltet. Krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure (19) in glänzenden, glatten Nadeln, welche allmählich zu kleinen Nadeln zerfallen. Schmilzt bei 137—138°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwer in Aether. Mit Phosphorpentachlorid entsteht $C_6H_3Cl<^{O}_{NH}>CO$. Mit Brom entsteht eine bei 196° schmelzende Monobromverbindung (17), mit Salpetersäure gelbe Nadeln eines bei 256° schmelzenden Nitroproductes (17):

Silbersalz, $C_7H_4NO_2Ag$, wird aus der ammoniakalischen Lösung als amorpher Niederschlag gefällt.

Aethyläther (19), $C_6H_4<^{O}_{N}>COC_2H_5$, entsteht durch Eintragen von 6 Grm. salzsaurem Amidophenol in 5 Grm. Imidokohlensäureäthyläther:



$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2HCl} + {}^{C_2H_5O}_{NH}>COC_2H_5 = C_6H_4<^{O}_{N}>COC_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Eigenthümlich riechendes Oel, welches bei 225—230° siedet. Zerfällt mit Salzsäure in Chloräthyl und Anhydroamidophenylkohlensäure.

Aethylverbindung (17, 18), $C_6H_4<^{O}_{N(C_2H_5)}>CO$, entsteht aus dem Anhydrid mit Jodäthyl und Kalilauge. Schmilzt bei 29° und siedet bei 300°. Wird durch rauchende Salzsäure bei 180° in Aethylamidophenol und Kohlensäure zerlegt.

Acetylderivat (17, 20), $C_6H_4<^{O}_{N(COCH_3)}>CO$. Blättchen, welche bei 95° resp. 97—98° schmelzen.

Dichlorderivat (23), $C_6H_3Cl<^{O}_{NCl}>CO$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkalk auf das Anhydrid. Farblose Nadeln. Geht leicht in die Verbindung $C_6H_3Cl<^{O}_{NH}>CO$ über.

Phenylhydrazinderivat (17), $C_6H_4<^{O}_{NH}>C = N - NHC_6H_5$. Gelbe, bei 205° schmelzende Nadeln.

o-Amidocarbamidophenol (11), $C_6H_4<^{O}_{N}>CNH_2$, entsteht beim Kochen von Oxyphenylthioharnstoff mit gelbem Quecksilberoxyd. Grosse, bei 129—130° schmelzende Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Liefert ein salzsaures Salz.

o-Anilidocarbamidophenol (20), $C_6H_4<^{O}_{N}>CNHC_6H_5$. Durch Einwirkung von Anilin auf Thiocarbamidophenol, $C_6H_4<^{O}_{N}>C\cdot SH$, oder auf Oxythiophenylharnstoff dargestellt, krystallisirt in langen, meist röthlichen Nadeln, welche bei 173° schmelzen. Unzersetzt flüchtig. Leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich. Schwache Base.

Die Methylverbindung, $C_6H_4<^{O}_{N}>CNCH_3C_6H_5$, der vorigen analog aus Methylanilin dargestellt, ist ein oberhalb 360° unzersetzt siedendes syrupöses Liquidum.

o-Oxyphenylharnstoff (20), $C_6H_4<^{OH}_{NHCONH_2}$, entsteht durch Erhitzen von Kaliumcyanat mit salzsaurem o-Amidophenol und Wasser. Weisse, zugespitzte, kurze Prismen, welche bei 154° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren leicht löslich.

Methyläther, o-Anisylharnstoff (4), $C_6H_4<^{OCH_3}_{NHCONH_2}$, entsteht aus salzsaurem o-Amidoanisol und Kaliumcyanat. Farblose Krystalle, welche bei 146·5° schmelzen.

o-Dianisylharnstoff (4), $(C_6H_4(OCH_3)NH)_2CO$, aus Chlorkohlenoxyd und o-Amidoanisol dargestellt, bildet bei 174° schmelzende Krystalle. Schmilzt nach CONRAD und LIMPACH (27) bei 182°.

Anisylthiocarbaminsäureäthylenäther (29), $\begin{matrix} CH_3OC_6H_4N - CO \\ | \quad\quad | \\ C_2H_4 - S \end{matrix}$, entsteht beim Kochen des Dithionäthers mit Monochloressigsäure und Alkohol. Glänzende, bei 116° schmelzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich.

Anisyldithiocarbaminsäureäthylenäther (29), $\begin{matrix} CH_3OC_6H_4N - CS \\ | \quad\quad | \\ C_2H_4 - S \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von Anisylimidoanisylcarbaminthioäthylenäther mit Schwefelkohlenstoff auf 200°. Harte, rhombische Prismen, welche bei 136° schmelzen.

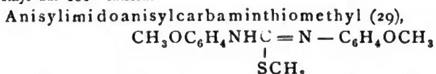
o-Oxyphenylthioharnstoff (24), $C_6H_4<^{OH}_{NHCSNH_2}$, entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von salzsaurem o-Amidophenol mit Rhodankalium und wenig Wasser. Krystalle, welche bei 161° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Verbindet sich mit Salzsäure.

Methyläther, Anisylthioharnstoff (4), $C_6H_4<^{OCH_3}_{NHCSNH_2}$, aus salzsaurem o-Amidophenolmethyläther und Rhodankalium dargestellt, krystallisirt in Nadeln, welche bei 152° schmelzen.

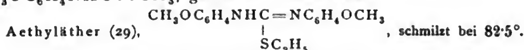
Aethyläther (28), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NHCSNH_2}$, krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, welche bei 110° schmelzen.

Dianisylthioharnstoff (4), $(C_6H_4OCH_3NH)_2CS$, entsteht beim Erhitzen von Anisidin mit Schwefelkohlenstoff, Kali und Alkohol. Bei 135° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° entsteht

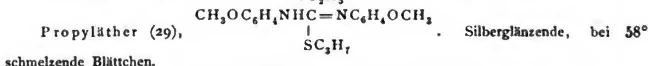
Anisylimidoanisylcarbaminthiomethyl (29),



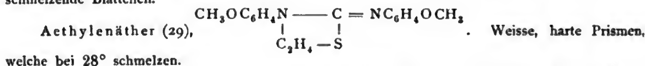
Krystallisirt in weissen Prismen, welche bei 87° schmelzen. Beim Kochen mit Kali entsteht Methylmercaptan und Dianisylharnstoff. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff wird Anisylsenföl und Anisylthiocarbaminsäureäther, $CH_3OC_6H_4NHCSSCH_3$, gebildet. Bildet Salze.

Aethyläther (29), 

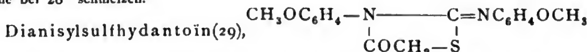
, schmilzt bei 82·5°.

Propyläther (29), 

. Silberglänzende, bei 58° schmelzende Blättchen.

Aethylenäther (29), 

. Weisse, harte Prismen, welche bei 28° schmelzen.

Dianisylsulfhydantoïn (29), 

.

Durch Schmelzen von Dianisylharnstoff mit Monochloressigsäure dargestellt, krystallisirt in hellgelben, bei 190° schmelzenden Nädelchen.

Oxythiocarbanilid (20), $CS<^{NHC_6H_4OH}_{NHC_6H_5}$, aus o-Amidophenol und Phenylsenföl dargestellt, bildet perlmutterglänzende, bei 146° schmelzende Blättchen.

Methyläther (29), $CS<^{NHC_6H_4OCH_3}_{NHC_6H_5}$, aus Anisidin und Phenylsenföl erhalten, krystallisirt in weissen, bei 127° schmelzenden Prismen.

o-Aethoxyphenylcyanamid (28), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NHCN}$, entsteht durch Einleiten von Chlorcyan in die ätherische Lösung von o-Amidophenetol, und durch Kochen von Aethoxythiophenylharnstoff mit Natronlauge. Krystalle, welche bei 94° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Salzsäure wird es in Amidophenol, Chloräthyl, Ammoniak und Kohlensäure zerlegt. Bildet mit Metallen Salze.

o-Amidophenoxyessigsäure (30, 31), $C_6H_4<^{NH_2}_{OCH_2CO_2H}$, ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Ihr Anhydrid, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH-CO \\ \diagdown O-CH_2\end{matrix}$ oder $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N=C-OH \\ \diagdown O-CH_2\end{matrix}$, entsteht bei der Reduction der o-Nitrophenoxyessigsäure mit Eisenfeile und Essigsäure (30) oder beim Kochen von Chloracetyl-o-amidophenol (16), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NHCO-CH_2Cl \\ \diagdown OH\end{matrix}$ mit Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in kurzen, würfelähnlichen Prismen, aus Wasser in gekrümmten Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen. Sublimirbar. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien leicht löslich.

Salze sind sehr unbeständig. Kaliumsalz, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OCH_2CO_2K\end{matrix}$. Prismen.

o-Oxyphenylglycin (26), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NHCH_2CO_2H\end{matrix} + H_2O$. Dasselbe entsteht beim Kochen von 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. o-Amidophenol mit der zwanzigfachen Menge Wasser, bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Farblose Blättchen, schwer in Wasser, in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen auf 100—105° entsteht unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser ein Anhydrid, welches beim Kochen mit Wasser wieder in das Ausgangsproduct übergeht. Bei 143° entweicht nochmals Wasser.

Methoxyphenylglycin (26), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown NHCH_2CO_2H\end{matrix}$, aus o-Amidophenolmethyläther und Chloressigsäure dargestellt, krystallisirt in Blättchen, welche bei 141·5° schmelzen. Vereinigt sich mit Basen und Säuren.

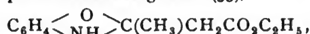
Aethoxyphenylglycin (26), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NHCH_2CO_2H\end{matrix}$, analog dem vorigen aus Amidophenoläthyläther dargestellt, schmilzt bei 120°.

Aethyläther (26), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NHCH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$, wird aus Monochloressigsäureäther und o-Amidophenetol erhalten. Lange, glänzende Nadeln.

Aethoxyphenyläthylglycin (26), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown NC_2H_5CH_2CO_2H\end{matrix}$, aus Aethylamidophenetol dargestellt, ist ein Oel.

Das Diäthylderivat, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown N(C_2H_5)_2CH_2CO_2H\cdot OH\end{matrix}$ (?), ist ebenfalls ölig.

Anhydroamidophenolacetessigester (33),



$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5,$$

entsteht durch viertelstündiges Kochen äquivalenter Mengen der beiden Componenten. Krystallisirt aus Alkohol in dicken Prismen, welche bei 107—108° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme löslich. Wird schon beim Kochen mit Wasser, noch leichter mit Säuren und Alkalien in Amidophenol und Acetessigester zerlegt.

Kaliumsalz, $C_{12}H_{14}NO_3K\cdot C_{12}H_{15}NO_3$. Weisser Niederschlag, beim Mischen der alkoholischen Lösungen entstehend.

m-Amidophenol, m-$C_6H_4NH_2OH$, entsteht durch Reduction von m-Nitrophenol (34) mit Zink und Salzsäure, beim Schmelzen von m-Amidobenzolsulfonsäure (35) mit Natron, und beim Erhitzen von Resorcin (36) mit Ammoniak und Chlorammonium auf 200°.

Zur Darstellung (35) werden 20 Kgrm. Aetznatron mit 4 Kgrm. Wasser zum Schmelzen erhitzt, in die auf 270° erhitzte Masse 10 Kgrm. der m-Amidobenzolsulfonsäure resp. ihres Natriumsalzes eingetragen, und 1 Stunde bei 280—290° geschmolzen. Die in Wasser gelöste Schmelze wird mit Salzsäure versetzt, von einem Harz filtrirt, das Amidophenol mit Soda oder Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgezogen und aus Wasser umkrystallisirt.

Harte Krystallnadeln, welche bei 121° schmelzen. In heissem Wasser ziem-

lich leicht, schwer in kaltem, leicht in Aether, Aethyl- und Amylalkohol, schwer in Benzol löslich, fast unlöslich in Ligroïn. Bildet leicht übersättigte Lösungen.

Methyläther (37), $C_6H_4NH_2OCH_3$. Siedet bei 251° (corr.).

Aethyläther (38), $C_6H_4NH_2OC_2H_5$. Siedet unter 100 Millim. Druck bei 180—205°. Salze krystallisiren gut. Acetat, $C_6H_4<^{NHCOCH_3}_{OH}$, schmilzt bei 96·7°.

Aethylenäther (39), $(C_6H_4NH_2O)_2C_2H_4$. Kurze, bei 135° schmelzende Prismen.

Methylamidophenol (40), $C_6H_4<^{OH}_{NHCH_3}$, entsteht beim Schmelzen von Methyl-m-amidobenzolsulfonsäure mit Alkalien. Zähes Oel.

Aethylamidophenol (40), $C_6H_4<^{OH}_{NHC_2H_5}$, analog dem vorigen dargestellt, bildet farblose, federförmige Krystalle, welche bei 62° schmelzen.

Dimethylamidophenol, $C_6H_4<^{OH}_{N(CH_3)_2}$, entsteht beim Kochen von m-Diazodimethylamidobenzolsulfat mit Wasser (41), beim Erhitzen von Resorcin (36) mit Dimethylamin, durch Behandlung von m-Amidophenol mit Halogenmethyl (41), und beim Erhitzen seines Chlorhydrats mit Methylalkohol (41). Krystalle, welche bei 86—87° schmelzen. In Säuren und Akalien löslich.

Aethyläther (38), $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{N(CH_3)_2}$, siedet bei 247°.

Diäthylamidophenol (36), $C_6H_4<^{OH}_{N(C_2H_5)_2}$, aus Diäthylamin und Resorcin dargestellt, siedet bei 275—280°.

Phenyl-m-amidophenol, m-Oxydiphenylamin, $C_6H_4<^{OH}_{NHC_6H_5}$. Dasselbe entsteht bei 8stündigem Erhitzen von 1 Mol. Resorcin (42), 4 Mol. Anilin und 2 Mol. Chlorcalcium im Rohr auf 270—280°, oder beim Erhitzen von salzsaurem m-Amidophenol (43) mit Anilin auf 210—215°. Weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 81·5—82° schmelzen. Siedet bei 340°. In viel heissem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn wenig löslich. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Diphenylamin.

Löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien. Bariumsalz, $(C_{12}H_{10}NO)_2Ba + 5H_2O$. Glänzende Blätter.

Salzsaures Salz, $C_{12}H_{11}NO \cdot HCl$. Kleine, leicht zersetzliche Nadeln.

p-Amidophenol, p-$C_6H_4NH_2OH$, dasselbe entsteht bei der Reduction von p-Nitrophenol (44) mit Zinn und Salzsäure und mit Phenylhydrazin (102), bei der Destillation von m-Amidosalicylsäure (45), $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{NH_2}$, mit Bimsteinpulver und beim Kochen von 1 Thl. Diazobenzolimid mit 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. SO_4H_2 : 1 Vol. H_2O). Blättchen, welche sich rasch färben und bei 184° unter Zersetzung schmelzen. Bei 0° in 90 Thln. Wasser und 22 Thln. absolutem Alkohol löslich. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung (48) an der Luft wird es zu dem Körper C_6H_5NO oxydirt, welcher sich in dunkelgrünen, rothschimmernden Krystallen abscheidet. Durch Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure, Bleisuperoxyd (51) und Brom (49), geht es leicht in Chinon über. Durch Chlorkalklösung (50) bei Anwesenheit von sehr concentrirter Salzsäure werden zunächst Di- und Trichloramidophenol, dann Tri- und Tetrachlorchinon gebildet. In verdünnter salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalklösung zuerst eine violette, dann grüne Färbung hervorgerufen.

Salze. Salzsaures Salz, $C_6H_4NH_2OH \cdot HCl$. Prismen. Bei 0° in 1·4 Thln. Wasser und in 10 Thln. absolutem Alkohol löslich. Acetat. Schmilzt bei 180°. Bei 0° in 9 Thln. Wasser und in 12 Thln. absolutem Alkohol löslich.

Methyläther, p-Anisidin, $C_6H_4NH_2OCH_3$, entsteht ausser durch Reduction des entsprechenden Nitroäthers (52) bei der Destillation von anishydroxamsaurem Barium (46). Grosse, rhombische Tafeln, welche bei 55·5—56·5° (46) resp. 52° (52) schmelzen. Siedet bei 245—246° (im Dampf). Bildet Salze.

Aethyläther (54), $C_6H_4NH_2OC_2H_5$. Siedet bei 253°.

Das salzsaure Salz (54), $C_6H_4NH_2OC_2H_5 \cdot HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, in Wasser leicht löslichen, rhombischen Tafeln, welche bei 234° schmelzen.

Aethylenäther (39), $(C_6H_4NH_2O)_2C_2H_4$. Kleine, bei 168—172° schmelzende Nadeln. Dient zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen.

Dimethylamidophenolmethyläther (9), $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{N(CH_3)_2}$, entsteht bei der Destillation von p-Trimethylamidophenol und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Blättchen, welche bei 48° schmelzen.

Trimethylamidophenol (9), $C_6H_4{<}^{OH}_{N(CH_3)_3 \cdot OH}$, analog der o-Verbindung dargestellt, krystallisirt in Prismen oder Täfelchen.

Methyläther (10), $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{N(CH_3)_3 \cdot OH}$. Das Jodid entsteht beim Stehen von Trimethylamidophenol mit Kali und Jodmethyl, oder von Dimethylamidophenolmethyläther mit Jodmethyl. Liefert mit Silberoxyd das Hydrat, eine stark alkalische, zerfliessliche Masse. Jodid, $C_{10}H_{16}NOJ$, vier- oder sechsseitige Tafeln oder Blättchen.

Phenyl-p-amidophenol, p-Oxydiphenylamin, $C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5}$. Dasselbe entsteht bei 8—10 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Hydrochinon (42) mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. Chlorcalcium auf 250—260°, oder durch Erhitzen von 1 Mol. Amidosalicylsäure (55), $C_6H_3\overset{1}{C}O_2H\overset{2}{O}H\overset{5}{N}H_2$, mit 2 Mol. Anilin auf 210°. Blättchen, welche bei 70° schmelzen. Siedet bei 330°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, warmem Benzol und Toluol, wenig in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser und in Ligroïn. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

Dimethyloxydiphenylamin (56), $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{NCH_3C_6H_5}$, aus dem vorigen mit Jodmethyl und Kali bei 120—130° dargestellt, siedet bei 313°.

Diäthyloxydiphenylamin (56), $C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NC_2H_5C_6H_5}$. Siedet bei 318—320°

Isobutyläther (56), $C_6H_4{<}^{OC_4H_9}_{NHC_6H_5}$. Bei 68° schmelzende Blättchen.

Formylderivat (56), $C_{12}H_{10}NO(COH)$. Weisse, bei 178° schmelzende Nadeln.

Diacetylderivat (55, 56), $C_6H_4{<}^{OCOCH_3}_{NCOCH_3C_6H_5}$. Wasserhelle, bei 120° schmelzende Prismen.

Formylamidophenol (57), $C_6H_4{<}^{OH}_{NHCOH}$, ist nicht frei, sondern nur in Form von Aethern bekannt, welche durch Erhitzen von salzsaurem Amidophenoläther mit ameisensaurem Natrium und Ameisensäure gewonnen werden.

Methyläther, $C_6H_4{<}^{OCH_3}_{NHCOH}$. Schmilzt bei 80°.

Aethyläther, $C_6H_4{<}^{OC_2H_5}_{NHCOH}$. Weisse, glänzende Blättchen, welche bei 69° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, in Alkohol und Aether löslich.

Acetylamidophenol (58), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NHCOCH_3}$, entsteht aus p-Nitrophenol, Eisessig und Zinn. Grosse, weisse Prismen, welche bei 179° schmelzen. In kaltem Wasser nicht, in heissem und Alkohol sehr leicht löslich.

Aethyläther, Phenacetin, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NHCOCH_3}$. Bei 132° schmelzende Krystalle. Dient als Antipyretikum und Antineuralgikum.

Diacetylamidophenol, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{N(COCH_3)_2}$. Bei 150—151° schmelzende Blätter.

Oxyphenylurethan (22), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NHCO_2C_2H_5}$ entsteht aus p-Amidophenol und Chlorkohlensäureäther. Krystallisirt in monoklinen, bei 120° schmelzenden Tafeln.

Aethyläther (59), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NHCO_2C_2H_5}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf p-Amidophenetol. Rosagefärbte Nadeln, welche bei 94° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Bildet bei der Destillation

p-Aethoxylcarbanil, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NCO}$, welches in weissen, bei 219° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Oxyphenylharnstoff (60), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NHCONH_2}$, aus salzsaurem p-Amidophenol und Kaliumcyanat dargestellt, bildet kleine Tafeln, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

Aethyläther, Aethoxyphenylharnstoff (28), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NHCONH_2}$, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 160° schmelzen.

Dianisidinharnstoff (46), $(C_6H_4OCH_3NH)_2CO$, entsteht beim Kochen von anisbenzhydroxamsaurem Kalium mit Wasser und durch Einwirkung von Sodalösung auf Anisidinisocyanat. Lange Nadeln oder Prismen, welche bei 233—234° unter Zersetzung schmelzen.

p-Oxyphenylthioharnstoff (60), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{NHCSNH_2}$, entsteht beim Eindampfen einer Lösung von gleichen Theilen salzsaurem Amidophenol mit Rhodankalium. Glasglänzende, röthliche Tafeln, welche bei 214° schmelzen. In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich.

Aethyläther (28), $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{NHCSNH_2}$. Süssschmeckende Krystalle.

p-Oxythiocarbanilid (60), $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_4OH}{NHC_6H_5}$. Durch Einwirkung von Phenylsenföl auf p-Amidophenol dargestellt, bildet bei 162° schmelzende Krystalle. Giebt beim Kochen mit Acetanhydrid das

Acetat (20), $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_4OCOCH_3}{NHC_6H_5}$, welches aus Alkohol in weissen, bei 136° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

m-Nitrooxythicarbanilid (61), $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_4OH}{NHC_6H_4NO_2}$, entsteht aus m-Nitrooxyphenylsenföl und Amidophenol. Krystallisirt in kleinen, bei 152° schmelzenden Nadeln.

Dioxyphenythioharnstoff (60), $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC_6H_4OH}{NHC_6H_4OH}$, aus Amidophenol und Schwefelkohlenstoff dargestellt, krystallisirt aus Wasser in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 252° unter Aufschäumen schmelzen. In Alkohol und Alkalien sehr leicht löslich.

Dimethyläther, $(NHC_6H_4OCH_3)_2CS$. Bei 185° schmelzende Blättchen.

p-Aethoxyphenylcyanamid (28), $C_6H_4<{OC_2H_5 \atop NHCN}$, entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf p-Amidophenetol und durch Kochen von Aethoxyphenylthioharnstoff mit Bleioxyd. Farblose, bei 78° schmelzende Krystalle, unlöslich in Aether und Alkohol.

p-Oxyphenylglycin (5), $C_6H_4<{OH \atop NHCH_2CO_2H}$, entsteht aus Chloressigsäure und p-Amidophenol. Kugelige Aggregate oder glimmerähnliche Blättchen. Verbindet sich mit Säuren und Alkalien.

Methyläther (5), $C_6H_4<{OCH_3 \atop NHCH_2CO_2H}$. Kuglige Aggregate. Zersetzt sich bei 200° ohne zu schmelzen.

Aethyläther (105), $C_6H_4<{OC_2H_5 \atop NHCH_2CO_2H}$. Krystalle, welche bei 163° schmelzen.

Derivate von Amidophenolen unbekannter Constitution.

Oxydimethylanilin (62), $O<{C_6H_4N(CH_3)_2 \atop C_6H_4N(CH_3)_2}$, entsteht durch Entschweflung des entsprechenden Thioderivates mit Silbernitrat bei Gegenwart von Ammoniak. Sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei 119° schmelzen. Beginnt bei 220—240° sich zu zersetzen. In Wasser nicht, in kaltem Alkohol, Aether etc. wenig, in den heissen Flüssigkeiten leichter löslich. Salze sind Syrupe, nur Platindoppelsalz und Pikrat sind fest.

Oxydiäthylanilin (62), $O<{C_6H_4N(C_2H_5)_2 \atop C_6H_4N(C_2H_5)_2}$, analog der vorigen dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 89° schmelzen. Verkohlt gegen 250°. Pikrat und Platindoppelsalz sind feste, mikrokrystallinische Körper.

Diamidophenole, $C_6H_3(NH_2)_2(OH)$. 1. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{6}{NH_2}$ (63), entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitrophenols mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base ist nicht bekannt. Salze sind sehr zersetzlich. Oxydationsmittel erzeugen blutrothe Lösungen.

Salzsaures Salz, $C_6H_8N_2O \cdot 2HCl$. Farblose Nadeln. In Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure und in Alkohol schwer löslich.

Schwefelsaures Salz, $C_6H_8N_2O \cdot SO_4H_2$. Hellgelbe Nadeln, in Alkohol schwer löslich.

2. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitrophenols mit Jodphosphor (64) oder Zinn und Salzsäure (63). Die leicht zersetzliche Base ist nicht rein dargestellt. Salze krystallisiren gut. Die Lösungen werden durch Oxydationsmittel dunkelroth gefärbt.

Salzsaures Salz, $C_6H_8N_2O \cdot 2HCl$. In concentrirter Salzsäure und in Alkohol schwer lösliche Prismen. Durch Reduction von Nitrotrimethylamidophenol mit Zinn und Salzsäure entsteht das salzsaure Salz des Amidotrimethylamidophenols (10), $C_6H_3(NH_2)<{O \atop N(CH_3)_3}$ (O und N verbunden) $\cdot 2HCl + 4H_2O$, welches in Blättchen krystallisirt.

3. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$ (59). Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von m-Amido-p-äthoxyphenylurethan mit concentrirter Salzsäure auf 130°. In Wasser, concentrirter Salzsäure und Alkohol leicht lösliche Blättchen.

m-Amido-p-äthoxyphenylurethan (59), $C_6H_3NH_2<{OC_2H_5 \atop NHCO_2C_2H_5}$, durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung entstehend, krystallisirt in kleinen,

weissen, bei 88° schmelzenden Nadeln. In Wasser wenig löslich. Die Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte. Das salzsaure Salz schmilzt bei 155—156°.

Triamidophenole, $C_6H_2OH(NH_2)_3$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{NH_2}$. Dasselbe bildet sich bei der Reduction von Pikrinsäure mit Jodphosphor (65, 67), und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (66). Die freie Base lässt sich nicht aus ihren Salzen abscheiden. Die Lösungen der Salze werden leicht oxydirt. Beim Lösen in viel Wasser färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, ebenso auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Chlor und Brom unter Bildung von Diamido-chinonimid $C_6H_2(NH_2)_2{<}\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}$. Platinchlorid und Silbernitrat werden durch die Salzlösungen reducirt. Durch Zusatz von viel Brom zu der salzsauren Lösung entsteht zunächst Bromdichromacin, dann Perbromaceton. Durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Tetrachloracetonhydrat (106).

Salzsaures Salz (68), $C_6H_2(NH_2)_3OH \cdot 3HCl$.

Zur Darstellung wird das durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure entstehende Zinndoppelsalz mit Zink gefällt und die Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, wobei das Chlorhyrat niederfällt.

Rein weisse Blättchen. Jodwasserstoffsaures Salz, $C_6H_2(NH_2)_3OH \cdot 3JH$. Zerfliessliche Nadeln.

Schwefelsaures Salz (66), $[C_6H_2(NH_2)_3OH]_2 3SO_4H_2$. Wird aus einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol in weissen, käsigen Flocken abgeschieden, welche sich in feuchtem Zustande zu rhomboëdrischen Krystallen umsetzen.

Triacetyltriamidophenol (68), $C_6H_2{<}\begin{matrix}OH\\(NHCOCH_3)_3\end{matrix}$, entsteht durch Erwärmen von salzsaurem Triamidophenol mit Natriumacetat und Acetanhydrid. Weisse Blättchen, welche sich gegen 250° dunkelbraun färben und bei 263° unter Zersetzung schmelzen. Wenig in Aceton und Benzol, leichter in heissem Alkohol und Wasser, leicht in Eisessig löslich. In Ammoniak, Alkalien und starken Säuren löslich. Durch Oxydationsmittel entsteht Diphenyltetraacetylhexaoxychinon.

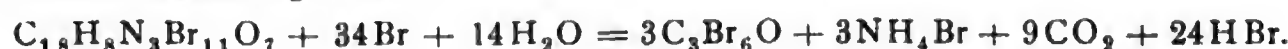
Bromdichromazin (69), $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Triamidophenol.



$$3[C_6H_2(NH_2)_3OH] + 4H_2O + 20Br = C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 6NH_4Br + 3HBr.$$

Zur Darstellung giebt man tropfenweise 85—90 Grm. Brom zu einer Lösung von 100 Grm. salzsaurem Triamidophenol in 5 Liter Wasser bei 16°, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist. Die Lösung wird dann von einigen braunen Flocken filtrirt und kühl hingestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Chloroform gekocht, das ungelöste mit Alkohol behandelt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, worauf sich das Bromdichromazin beim Erkalten absetzt. Dasselbe wird nach dem Waschen mit Alkohol nochmals in Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gelöst.

Lange, gelbe, rhombische Prismen oder Tafeln, mit schwachem, violettem Dichroïsmus. Färbt sich beim Erhitzen graugrün, dann braun und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, reichlich in heissem. In wässrigen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe löslich; beim Kochen tritt unter Ammoniakentwicklung Zersetzung ein. Durch Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Bromwasser auf 100° wird quantitativ Hexabromaceton gebildet:



$$C_{18}H_8N_3Br_{11}O_7 + 34Br + 14H_2O = 3C_3Br_6O + 3NH_4Br + 9CO_2 + 24HBr.$$

Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Quecksilberoxyd einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Beim Kochen von Bromdichromazin mit einem aus gleichen Theilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure bestehenden Gemisch entsteht unter Entwickelung von Ammoniak.

Bromdichroinsäure, $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$. Rhombische Tafeln, welche beim Erhitzen schon unter 100° zersetzt werden. In Wasser sehr leicht, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, nicht in Chloroform löslich. Dreibasische Säure. Die wässrige Lösung giebt mit Silber- und Bleisalzen leicht zersetzliche Niederschläge.

Calciumsalz, $(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2Ca_3$. Mikroskopische Nadeln.

2. $\underset{1}{C_6H_2OH}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}\underset{?}{NH_2}$. Die Base ist nicht bekannt. Diamido-p-oxäthylphenylurethan (59), $C_6H_2(NH_2)_2\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung (Schmp. 141°) mit Zinn und Salzsäure. Weisse, in Alkohol und Wasser sehr lösliche Nadeln.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{17}N_3O_3HCl$. Goldglänzende, sechsseitige Blättchen.

Tetramidophenol (59), $C_6H(NH_4)_4OH$. Das Chlorhydrat des Aethyläthers, $C_6H\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown (NH_2)_4\end{matrix}\cdot 2HCl$, wird durch Reduction von Trinitroamidophenoläthyläther mit Zinn und Salzsäure und Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Farblose Blättchen oder flache Prismen, welche bei 360° schwarz werden ohne zu schmelzen.

Triamido-p-oxäthylphenylurethan (59), $C_6H(NH_2)_3\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Trinitroderivates. Weisse Nadeln, welche sich an der Luft oxydiren.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{18}N_4O_3HCl$. Grosse, glänzende Nadeln, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen.

Halogenamidophenole.

Chloramidophenole. 1. $\underset{1}{C_6H_3OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NH_2}$ (70), entsteht durch Reduction des entsprechenden Chlornitrophenols (Schmp. 110°). Nadeln, welche bei 153° schmelzen. In Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

Salze krystallisiren gut. Schwefelsaures Salz, $(C_6H_6ClNO)_2SO_4H_2 + 2H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Schuppen. Das weinsaure Salz, $C_6H_6ClNO\cdot C_4H_6O_6$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich.

2. $\underset{1}{C_6H_3OH}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NH_2}$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Chlornitrophenols (Schmp. 86—87°). Base nicht bekannt.

Salzsaures Salz, $C_6H_6ClNO\cdot HCl$. Blättchen.

p-Chlor-o-Amidophenolmethyläther (71), $C_6H_3ClNH_2OCH_3$, entsteht als Nebenprodukt bei der Reduction von o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure. Weisse Nadeln oder Prismen, welche bei 52° schmelzen. Siedet bei 260°. Mit salpetriger Säure entsteht bei 190—193° siedendes Chloranisol. Salze krystallisiren gut.

Acetat (71), $C_6H_3Cl\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NHCOCH_3\end{matrix}$. Glänzende, bei 150° schmelzende Blättchen. Siedet bei 326°.

Thioharnstoff (71), $(C_6H_3ClOCH_3NH)_2CS$. Weisse, bei 152·5° schmelzende Nadeln.

Chlor-o-amidophenoxyessigsäure (30), $C_6H_3Cl\begin{matrix}\diagup OCH_2CO_2H\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Die Säure existirt nur in Form von Salzen. Das Anhydrid,



entsteht bei der Reduction von o-Nitrophenoxyessigsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure. Feine, weisse Nadeln, welche bei 196—197° schmelzen. Sublimirt bei 130°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem, in Aether, Benzol schwer, in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch Auflösen in Alkalien entstehen Salze der Chlor-o-amidophenoxyessigsäure.

Dichloramidophenole, $C_6H_2Cl_2NH_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Cl}$ (70, 72), entsteht durch Reduction des entsprechenden Dichlornitrophenols (Schmp. 125°). Krystallisirt aus Benzol in glänzenden bei 167° schmelzenden Nadeln. Sublimirt. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich. Salze krystallisiren gut.

Das bromwasserstoffsaure Salz, $C_6H_5Cl_2NO\cdot HBr$, bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, hexagonale Tafeln.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{NH_2}$, durch Reduction des bei 121° schmelzenden Dichlornitrophenols (72) dargestellt, krystallisirt in rasch zersetzlichen Schuppen.

3. Dichloramidophenol (74) entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die Aetherlösung von Nitrosophenol. Bei 175° schmelzende Nadeln. Sublimirt.

Methyläther, $C_6H_2Cl_2\begin{cases}OCH_3\\NH_2\end{cases}$. Feine, bei 71·5° schmelzende Nadeln.

Aethyläther, $C_6H_2Cl_2\begin{cases}OC_2H_5\\NH_2\end{cases}$. Lange, bei 46° schmelzende Nadeln. Siedet bei 275°. Sublimirt bei 100°.

Trichloramidophenole, $C_6HCl_3NH_2OH$. 1. $C_6H\cdot\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$, entsteht durch Reduction des bei 69° schmelzenden Trichlornitrophenols (84). Seideglänzende, bei 95° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Giebt mit Aethylnitrit Trichlorphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$.

2. Trichlor-p-amidophenol. Dasselbe entsteht beim Chloriren von salzsaurem p-Amidophenol (91, 92) und durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinonchlorimid (93), $C_6H_4(NCl)O$. Krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 159° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löslich. Durch Aethylnitrit wird bei 54—55° schmelzendes Trichlorphenol gebildet. Schwache Säure, welche mit Salzsäure und Schwefelsäure leicht zersetzliche Salze bildet.

Trichlordimethylanilenamidophenol (92), $C_6HCl_3\begin{cases}OH\\NHC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Trichlorchinondimethylanilenimid, $C_6HCl_3\begin{cases}O\\NC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$, neben seiner Sulfonsäure. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 138—139° schmelzen, und etwas höher erhitzt, zersetzt werden. Bildet mit Säuren Salze. In heissem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol. Wird durch Oxydationsmittel in das Ausgangsprodukt zurückverwandelt.

Bromamidophenole, $C_6H_3BrNH_2OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}$ (75), entsteht durch Reduction von o-Brom-p-Nitrophenol. Krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken, bei 158° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Methyläther (76), $C_6H_3BrNH_2OCH_3$. Rothbraunes Oel.

Aethyläther (76), $C_6H_3BrNH_2OC_2H_5$. Oel. Die Aether bilden gut krystallisirende Salze.

Acetat (75), $C_6H_3Br<^{OH}_{NHCOCH_3}$. Dicke, glänzende, bei 157° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{4}{Br}\underset{6}{NH_2}$ (77), entsteht durch Reduction von p-Brom-o-nitrophenol. Feine, bei 128° schmelzende Blättchen. In Alkohol und Aether in der Kälte, in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff in der Wärme löslich. Salze krystallisiren.

Methyläther (75), $C_6H_3BrNH_2OCH_3$, Bei 97—98° schmelzende Blättchen.

Aethyläther (75), $C_6H_3BrNH_2OC_2H_5$. Breite, bei 57° schmelzende Nadeln. Die Aether bilden gut krystallisirende Salze.

Acetat (77), $C_6H_3Br<^{OH}_{NHCOCH_3}$. Goldgelbe Blättchen oder gelbliche Nadeln, welche bei 177—179° schmelzen.

3. Brom-m-Amidophenol (78). Der Aethyläther, $C_6H_3BrNH_2OC_2H_5$, entsteht durch Reduction von Brom-m-nitrophenoläthyläther. In Wasser unlösliches Oel.

Dibromamidophenole, $C_6H_2Br_2NH_2OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Br}$, wird durch Reduction (80, 81) des bei 141—142° schmelzenden Dibromnitrophenols, durch Behandlung von p-Diazodibromphenol (79), $C_6H_2Br_2<^{O}_{N}>N$, oder von Dibromnitrosophenol (103) mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen (81). Der Schmelzpunkt wird zu 178° (79), 180° (81) und 190° (82) angegeben. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Chlorkalklösung wird es in Dibromchinonchlorimid, $C_6H_2Br_2(NCl)O$, umgewandelt.

Salzsaures Salz (79), $C_6H_5Br_2NO\cdot HCl$. In warmem Wasser schwer, in säurehaltigem und in Alkohol leicht lösliche Tafeln.

Methyläther (76), $C_6H_2Br_2<^{OCH_3}_{NH_2}$. Weisse, porcellanartige Masse.

Aethyläther (76), $C_6H_2Br_2<^{OC_2H_5}_{NH_2}$. Bei 67° schmelzende Nadeln. Beide Aether liefern gut krystallisirende Salze.

Acetat (75), $C_6H_2Br_2<^{OH}_{NHCOCH_3}$. Glänzende, bei 173—174° schmelzende Blättchen.

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{NH_2}$ (75) wird durch Reduction des bei 117·5° schmelzenden Dibromnitrophenols dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 91—92° schmelzen. In Wasser schwer, in Alkohol, Aether Benzol, Chloroform leicht löslich.

Methyläther (76), $C_6H_2Br_2<^{OCH_3}_{NH_2}$. Bräunliches Oel Schwefelsaures Salz, $(C_7H_7Br_2NO)_2\cdot SO_4H_2$. Silberglänzende Nadeln, welche bei 177° unter Zersetzung schmelzen. Oxalat schmilzt bei 147—148° unter Zersetzung.

Aethyläther (76), $C_6H_2Br_2<^{OC_2H_5}_{NH_2}$. Quadratische, bei 92° schmelzende Krystalle. Die Salze krystallisiren gut.

Acetat (75), $C_6H_2Br_2<^{OH}_{NHCOCH_3}$. Gelbliche, bei 186° schmelzende Nadeln.

3. Dibrom-o-amidophenol. Der Aethyläther (83), $C_6H_2Br_2<^{OC_2H_5}_{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von o-Amidophenetol in Eisessig. Büschelförmig gruppirte, glänzende Prismen, welche bei 52·5° schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

4. Dibrom-m-amidophenol. Der Aethyläther (78), $C_6H_2Br_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_2H_5}{\diagdown NH_2}$, entsteht durch Reduction von Dibrom-m-nitrophenoläthyläther (Schmp. 110°). Dunkles Oel.

Tribromamidophenole (84), $C_6HBr_3NH_2OH$. 1. Tribrom-m-amidophenol, $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitroderivates. Seideähnliche Nadeln, welche bei 115° schmelzen. In kaltem Wasser wenig, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Aethylnitrit entsteht Tribromphenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$.

Aethyläther (78), $C_6HBr_3NH_2OC_2H_5$. Oel. Salze krystallisiren.

2. Tribrom-o-amidophenol (83). Der Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung von o-Amidophenetol. Lange, seideglänzende Nadeln, welche bei 77° schmelzen. In HCl sehr schwer löslich.

Dijodamidophenol (85), $C_6H_2J_2NH_2OH$, entsteht durch Reduction von Dijod-p-nitrophenol. Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 221·5° unter Jodverlust schmelzen. Schwache Base.

Nitroamidophenole, $C_6H_3NO_2NH_2OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$ (63), entsteht durch Reduction des bei 63—64° schmelzenden Dinitrophenols mit Schwefelammonium. Krystallisirt aus wässerigem Alkohol, in rothen, bei 110—111° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer, ziemlich in siedendem, leicht in Alkohol löslich. Zerfliesslich in Aether, Benzol und Chloroform.

2. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$ (86). Der Methyläther entsteht durch Reduction des entsprechenden (ε)-Dinitroäthers (Schmp. 118). Lange, gelbe. bei 76° schmelzende Nadeln. Mit Aethylnitrit entsteht m-Nitroanisol.

3. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$ (63), entsteht bei der Reduction des entsprechenden (α)-Dinitrophenols mit Schwefelammonium. Krystallisirt mit Wasser in orangefarbenen Prismen, welche mit Wasser bei 80—90° schmelzen. Schmilzt wasserfrei bei 142—143°. Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, fast zerfliesslich in Alkohol und Aether. Bildet nur saure Salze.

Methyläther (87), $C_6H_3NO_2NH_2OCH_3$. Granatrothe Nadeln,

Aethyläther (88), $C_6H_3NO_2NH_2OC_2H_5$, entsteht neben Dinitroazophenetol bei längerem Kochen von Dinitrohydrazophenetol, $\begin{array}{l}NHC_6H_3(NO_2)OC_2H_5\\ \vert\\ NHC_6H_3(NO_2)OC_2H_5\end{array}$, mit concentrirter Salzsäure. Hellgelbe, bei 96—97° schmelzende Prismen.

Nitrotrimethylamidophenol (10), $C_6H_3(NO_2)\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown N(CH_3)_3}$. Wird analog dem Trimethylamidophenol aus Nitroamidophenol dargestellt. Gelbe, glänzende, stark bitter schmeckende Nadeln oder Täfelchen, welche bei 200° noch nicht schmelzen und höher erhitzt zersetzt werden. In kaltem Alkohol und Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich. In Benzol und Aether unlöslich. Starke Base, welche gut krystallisirende Salze bildet.

4. $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{NH_2}$ (86). Der Methyläther entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf δ-Dinitrophenolmethyläther (Schmp. 70°). Braune, bei 129° schmelzende Nadeln, unzersetzt sublimirbar. Giebt mit Aethylnitrit p-Nitroanisol.

5. Nitro-p-Amidophenol (89), durch Kochen von m-Nitrobenzoyl-nitro-p-Amidophenol mit Soda dargestellt, bildet mit 1 Mol. Wasser, farblose bei 183°,

ohne Wasser gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln. Sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Bildet mit Basen gut krystallisirende Salze.

6. Nitroamidophenol (90), entsteht durch Kochen von Nitro-m-phenylendiamin mit Kalilauge. Gelbrothe, bei 133—134° schmelzende Blätter.

7. m-Nitro-p-Aethoxyphenylurethan (59), $C_6H_3NO_2{<}^{OC_2H_5}_{NHCO_2C_2H_5}$, entsteht durch Nitriren von p-Aethoxyphenylurethan. Goldgelbe, lange Nadeln, welche bei 71° schmelzen.

Nitro-o-acetamidophenolmethyläther (4), $C_6H_3NO_2{<}^{OCH_3}_{NHCOCH_3}$. Durch Nitriren von o-Acetamidophenolmethyläther dargestellt, bildet hellgelbe, bei 143° schmelzende Nädelchen.

Dinitroamidophenole, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2\cdot OH$.

1. Isopikraminsäure, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch 12stündiges Erhitzen von 1 Grm. ihrer Benzoylverbindung, $C_6H_2(NO_2)_2OHNHCOC_6H_5$ mit 5 Cbcm. concentrirter Salzsäure und 3 Cbcm. Wasser auf 130°. Feine, im feuchten Zustand goldglänzende, trocken, braungelbe Nädelchen, welche bei 170° schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0·082 Thle.; bei 100° 0·812 Thle. In Alkohol sehr leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_6H_4N_3O_5K$. Blauschwarze, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

2. Pikraminsäure, $C_6H_2\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$. Dieselbe entsteht durch Reduction von Pikrinsäure mit Eisensulfat und Baryt (96), mit Eisen und Essigsäure, Zinnchlorür (98) oder Schwefelammonium (97, 99) und durch Erhitzen von Benzoylamidodinitrophenol (63, 95) mit Salzsäure. Rothe, bei 167° schmelzende Nadeln. Leicht in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform löslich. 100 Thle. Wasser (94) lösen bei 22° 1·14 Thle. Wird Amid durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht o-p-Dinitrophenol. Verbindet sich mit Säuren (100) und Alkalien (101). Die Löslichkeit einer grossen Anzahl von Salzen ist von Smolka (101) bestimmt.

Methyläther, $C_6H_2(NO_2)_2NH_2\cdot OCH_3$. Dunkelviolette Nadeln.

Acetat, $C_6H_2(NO_2)_2{<}^{OH}_{NHCOCH_3}$. Kleine, bei 193° schmelzende Prismen.

Dinitrooxyphenylharnstoff, Uramidodinitrophenol (108), $C_6H_2(NO_2)_2{<}^{OH}_{NHCONH_2}$, entsteht beim Eintragen von Pikraminsäure in gleiche Theile geschmolzenen Harnstoff. Krystallisirt aus Wasser in langen, schmalen, hellgelben Blättchen. Bildet mit Basen schwer lösliche Salze. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium entsteht

Amidouramidonitrophenol (108), $C_6H_2(NO_2)NH_2{<}^{OH}_{NHCONH_2}$. Rothbraune Nadeln. In heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, noch schwerer in Aether. Verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen, von denen die letzteren beim Kochen mit Wasser rasch zerstört werden. Wird die Verbindung $C_7H_8N_4O_4\cdot HCl$ mit Wasser gekocht, so entsteht neben Chlorammonium

Amidocarboxamidonitrophenol (108), $C_6H_2NO_2OH{<}^{NH}_{NH}{>}CO$, welches aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt. Bildet mit Basen und Säuren Salze.

Diamidocarboxamidophenol (108), $C_6H_2NH_2OH{<}^{NH}_{NH}{>}CO$. Durch

Reduction des vorigen mit Zinn und Salzsäure dargestellt, krystallisirt in grauen Nadeln, welche an feuchter Luft braun werden. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Aus seinen Lösungen in Alkalien wird es durch Kohlensäure gefällt.

Aethoxycarbimidoamidodinitrophenol (109),



$$C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown NHC(NH)OC_2H_5}.$$

Dasselbe entsteht beim Sättigen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas und zwar neben Blausäure. Mikroskopische, dunkelgelbe Nädelchen, welche in heissem Wasser und Alkohol nur spurenweise, in Aether, Benzol, Chloroform nicht löslich sind. Aus seiner Lösung in kalter Kalilauge durch Kohlensäure fällbar. Seine Salze mit Mineralsäuren sind durch Wasser zersetzbar. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Uramidodinitrophenol und Alkohol.

Dinitrophenolguanidin (109), $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown NHC(NH)NH_2}$, entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen des vorigen mit überschüssigem, concentrirtem wässerigem Ammoniak. Scharlachrothe, mikroskopische Nadeln, in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform so gut wie unlöslich. Verhält sich zu Alkalien und Säuren wie die vorige Verbindung, wird aber beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht zerlegt.

Sein Methylderivat, $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown NHC(NH)NHCH_3}$, wird aus Aethoxycarbimidodinitroamidophenol und Methylamin erhalten. Sehr kleine, gelbe Nädelchen.

3. $\underset{1}{C_6H_2OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{NH_2}$ (110) entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von o-p-Dinitranilin (Schmp. 180°). Braunrothe Krystalle, welche bei 225° schmelzen. In Wasser und Chloroform sehr schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Dinitroresorcin (Schmp. 145°) und Ammoniak.

Kalium- und Bariumsalz sind in Wasser schwer löslich.

Dinitrodimethylamidophenol (111), $C_6H_2OHNO_2NO_2N(CH_3)_2$, wird analog dem vorigen durch Einwirkung von Cyankalium auf Dimethyldinitroanilin (Schmp. 78°) bei 50° dargestellt. Hellgelbe, trikline Krystalle, welche bei 195° schmelzen. In Alkohol schwer, leichter in Chloroform, nicht in Aether und Benzol löslich. Giebt beim Kochen mit Alkalien Dinitroresorcin. Salze sind roth gefärbt und verpuffen beim Erhitzen.

4. Dinitro-o-amidophenol (4). Das Acetat des Methyläthers $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OCH_3}{\diagdown NHCOCH_3}$, entsteht beim Nitriren von Acetyl-o-amidophenol. Braungelbe, bei 157° schmelzende Prismen.

5. β-Dinitroamidophenol (112). Bildet sich beim Stehen von δ-Trinitrophenol mit Ammoniak. Rothe, bei 202° schmelzende Nadeln. Sublimirbar. In Wasser und Aether fast unlöslich, schwer in absolutem Alkohol.

6. Dinitro-p-Aethoxyphenylurethan (59), $C_6H_2(NO_2)_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC_2H_5}{\diagdown NHCO_2C_2H_5}$. Durch Behandlung von Aethoxyphenylurethan mit rauchender Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·4) entstehen zwei Dinitroverbindungen, von denen die eine (α) in Alkohol schwer löslich ist.

α-Verbindung. Hellgelbe, bei 141° schmelzende, mikroskopische Nadeln.

β-Verbindung. Hellgelbe, lange, bei 121° schmelzende Nadeln.

Trinitro-p-amidophenol (59), $C_6H(NO_2)_3NH_2OH$. Der Aethyläther

entsteht beim Erhitzen von Trinitroäthoxyphenylurethan mit Schwefelsäure von 1·14 spec. Gew. Kleine, gelbe Nadeln.

Trinitro-p-äthoxyphenylurethan (59), $C_6H(NO_2)_3\begin{smallmatrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown NHCO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$, entsteht beim Kochen des Urethans mit Salpetersäure (Spec. Gew. = 1·4). Kleine, hellgelbe, prismatische Nadeln, welche bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aether etc. löslich, in Wasser und Ligroïn unlöslich.

Diamidonitrophenol (113), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NH_2}+H_2O$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniaklösung von Pikrinsäure. Dunkelgelbe Nadeln oder Blätter, in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter, sehr schwer in Aether löslich. Bildet mit Basen und Säuren Salze.

Chlornitroamidophenol (114, 115), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NH_2}$. Durch Reduction von Chlordinitrophenol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (Schmp. 110°) mit Schwefelammonium dargestellt, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in haarfeinen, messinggelben Krystallen. Wird bei 100° unter Wasserverlust roth. Schmilzt bei 160°. In heissem Wasser schwer, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Giebt mit Aethylnitrit o-Chlor-p-Nitrophenol (Schmp. 110°), Bildet mit Basen und Säuren Salze.

Nitroderivate des Chlor-o-acetylamidophenyläthers (15). Derselbe liefert beim Nitriren ein Mono-, Di- und Trinitroderivat.

$C_6H_2ClNO_2\begin{smallmatrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NHCOCH_3\end{smallmatrix}$. Gelbe, bei 185° schmelzende Nadeln.

$C_6HCl(NO_2)_2\begin{smallmatrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NHCOCH_3\end{smallmatrix}$. Braungelbe, bei 165° schmelzende Nadeln.

$C_6Cl(NO_2)_3\begin{smallmatrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NHCOCH_3\end{smallmatrix}$. Orangegelbe, bei 198° schmelzende Nadeln.

Kresole,*) $C_6H_4\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$. Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlentheer (1), o-Kresol zu etwa 35, m-Kresol zu 40, p-Kresol zu 25 %. Sie sind ausserdem Bestandtheile des Fichtenholz- (3) und Buchenholztheers (4). Wird Sauerstoff in ein erwärmtes Gemenge von Toluol und Aluminiumchlorid geleitet, so entsteht Kresol (5). Eine Trennung der drei im Steinkohlentheer enhaltenen

---

*) 1) SCHULZE, Ber. 20, pag. 410. 2) TIEMANN u. SCHOTTEN, Ber. 11, pag. 767. 3) DUCLOS, Ann. 109, pag. 136. 4) MARASSE, Ann. 152, pag. 64. 5) FRIEDEL u. CRAFTS, Ber. 22 (R.), pag. 97. 6) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 618 u. f. 7) KEKULÉ. Ber. 7, pag. 1006. 8) REUTER, Ber. 16, pag. 624. 9) IHLE, Journ. pr. Chem. 14, pag. 451. 10) BERTHELOT, Ann. chim. (6) 7, pag. 201. 11) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. pr. Chem. 34, pag. 311 u. f. 12) GLADSTONE und TRIBE, Ber. 19 (R.), pag. 139. 13) STÄDEL, Ann. 217, pag. 41 u. f. 14) RAPP, Ann. 224, pag. 167 u. f. 15) HERTKORN, Ber. 18, pag. 1686 u. f. 16) BENDER, Ber. 13, pag. 699. 17) CLAUS und JACKSON, Journ. pr. Chem. 38, pag. 321 u. f. 18) CLAUS u. SCHWEITZER, Ber. 19, pag. 927. 19) CLAUS u. RIEMANN, Ber. 16, pag. 1598. 20) HENRY, Ber. 2, pag. 135. 21) MESSINGER u. VORTMANN, Ber. 22, pag. 2315 u. f 22) WILLGERODT u. KORNBLUM, Journ. pr. Chem. 39, pag. 289 u. f. 23) STUART, Ber. 21 (R.), pag. 477. 24) ULLMANN, Ber. 17, pag. 1957 u. f. 25) HOFMANN u. MILLER, Ber. 14, pag. 567. 26) HIRSCH, Ber. 18, pag. 1511. 27) NÖLTING und WILD, Ber. 18, pag. 1338. 28) STÄDEL, Ann. 217, pag. 182 u. f. 29) NÖLTING u. WINTHER, Ber. 15, pag. 2978. 30) STÄDEL, Ann. 217, pag. 153 u. f. 31) NÖLTING und COLLIN, Ber. 17, pag. 268. 32) NÖLTING und SALIS, Ann. chim. (6) 4, pag. 105 u. f. 33) Dies., Ber. 14, pag. 987. 34) NÖLTING u. WINTHER, Ber. 13, pag. 1946. 35) BARR, Ber. 21, pag. 1543. 36) PICCARD, Ber. 8, pag. 685. 37) WEYL, Ber. 21, pag. 512. 38) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 15, pag. 2979 u. f. 39) NÖLTING u. KOHN, Ber. 17.

Kresole ist schwierig, gelingt jedoch durch fractionirte Sättigung resp. Darstellung der sulfonsauren Kaliumsalze. Durch Diazotiren der o- und p-Toluidine und Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser sind die entsprechenden Kresole leicht rein zu erhalten, während m-Kresol durch Erhitzen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt wird.

o-Kresol. Dasselbe findet sich in Verbindung mit Schwefelsäure im Pferdeharn. Es entsteht durch Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure (6) mit Kali, durch Behandeln von Carvakrol (7), $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, mit Phosphorpentoxyd (neben Propylen) und bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher (8), $C_{10}H_{16}O$.

Zur Darstellung (2, 9) werden 15 Thle. o-Toluidin in ca. 500 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1·8), gelöst und die theoretische Menge Kaliumnitrit in Wasser gelöst zugefügt. Das Gemisch wird unter Einleiten von Wasserdampf erhitzt, das Destillat mit Natronlauge versetzt, filtrirt, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und das Kresol im Kohlensäurestrom destillirt.

Krystalle, welche bei 30—31° schmelzen. Siedet (11) bei 189° unter 745 Millim. Druck. Spec. Gew. (223) = 1·0570 bei 0°. Lösungswärme (10) in Wasser = — 2·08 Cal.; Neutralisationswärme (10) durch Natron = 8·19 Cal. Erstarrungswärme bei — 17° = — 3·25 Cal.; Verbrennungswärme (11) (bei 17° flüssig) = 883·0 Cal. Das o-Kresol giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Im Organismus des Hundes geht der grösste Theil in Kresolschwefelsäure, ein Theil in Hydrotoluchinonschwefelsäure über. Mit Aluminium entsteht die Verbindung $(C_6H_4CH_3O)_3Al$. Kaliumchlorat und Salzsäure erzeugen Di- und Trichlortoluchinon.

Methyläther (223); $C_6H_4CH_3OCH_3$. Siedet bei 171·3°. Spec. Gew. = 0·9957 bei 0°.

Aethyläther (13, 223), $C_6H_4CH_3OC_2H_5$. Siedet bei 184·8°. Spec. Gew. = 0·9577; 0·9679 bei 0°. Propyl-, Butyl-, Heptyl-, Octyläther (223) sind flüssig.

Aethylenäther (13), $(C_6H_4CH_3O)_2C_2H_4$. Weisse, krystallinische, bei 79° schmelzende Masse.

Kresyläther (12), $(C_6H_4CH_3)_2O$, entsteht bei der Destillation von Aluminium-Kresylat. Siedet bei 272—278°. Spec. Gew. = 1·047 bei 24°.

pag. 351 u. f. 40) Dies., Ber. 17, pag. 370. 41) Städel, Ann. 217, pag. 217 u. f. 42) Wallach, Ber. 15, pag. 2832. 43) Maassen, Ber. 17, pag. 608. 44) Wallach, Ann. 235, pag. 250. 45) Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 618. 46) Oppenheim u. Pfaff, Ber. 8, pag. 884. 47) Orth, Ber. 15, pag. 1129. 48) Oglialoro und Cannone, Ber. 22 (R.), pag. 329. 49) Biechele, Ann. 151, pag. 115. 50) Lallemand, Jahresb. 1856, pag. 620. 51) Claus u. Hirsch, Journ. pr. Chem. 39, pag. 59. 52) Werner, Ber. 19 (R.) pag. 866. 53) Städel, Ann. 217, pag. 49 u. f. 54) Ders., Ber. 22, pag. 215. 55) Duclos, Ann. 109, pag. 141. 56) Beilstein und Kellner, Ann. 128, pag. 165. 57) Liebermann und v. Dorp, Ann. 163, pag. 101. 58) Oppenheim u. Emmerling, Ber. 9, pag. 1094. 59) Sommaruga, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 657. 60) Zega u. Buch, Journ. pr. Chem. 33, pag. 538 u. f. 61) Baumann, Ber. 9, pag. 1389. 62) Brieger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4, pag. 204. 63) Sempotowski, Ber. 22, pag. 2662. 64) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 156, pag. 205 u. f. 65) Oliveri, Ber. 16, pag. 1869; Gaz. Chim. 13, pag. 263. 66) Suida u. Plohn, Wien. Mon. 1, pag. 175. 67) Ciamician, Ber. 12, pag. 1658. 68) Fittig und Kiesow, Ann. 156. pag. 251. 69) Auer, Ber. 17, pag. 671. 70) Schmitt und Nasse, Ann. 133, pag. 214. 71) Errera, Ber. 18 (R.), pag. 150; Gaz. Chim. 14, pag. 485. 72) Thöl, Ber. 18, pag. 2561. 73) Griess, Jahresb. 1866, pag. 458. 74) Baumann u. Brieger, Ber. 12, pag. 706. 75) Weil, Ber. 12, pag. 354 76) Baumann, Ber. 13, pag. 1881. 77) Salkowski, Ber. 12, pag. 1440.

Phosphat (14), $(C_6H_4CH_3O)_3PO$. Flüssig. Silikat (14), $(C_6H_4CH_3O)_4Si$. Siedet bei 435—438°. Krystallisirt schwierig. Kohlensäureäthyläther (16), $C_6H_4CH_3OCO_2C_2H_5$. Siedet bei 235—237°.

Kresyloxyessigsäure (48), $C_6H_4<^{CH_3}_{OCH_2COOH}$, aus Kresol und Monochloressigsäure dargestellt, bildet bei 151—152° schmelzende perlmutterglänzende Blättchen.

m-Chlor-o-Kresol (17), $\underset{1}{C_6H_3}\underset{2}{CH_3}\underset{5}{OH}Cl$, entsteht beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in die mit etwas Eisen versehene, gut gekühlte Lösung von Kresol und Eisessig. Bei 33° schmelzende Krystalle. Siedet bei 220°.

Dichlorkresole, $C_7H_6Cl_2O$. 1. $C_6H_4OHCH\cdot Cl_2$ (20), aus Salicylaldehyd und Phosphorpentachlorid dargestellt, bildet bei 82° schmelzende Prismen. Nach STUART entsteht bei 78° schmelzender Phosphorsäureester, $(C_6H_4CHCl_2O)_3PO$ (23). 2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{Cl}\underset{?}{Cl}$ (18). Durch Einleiten von Chlor in siedendes Kresol dargestellt, krystallisirt in grossen, farblosen, bei 54° schmelzenden Nadeln.

m-Brom-o-Kresol (17), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{5}{Br}$, durch Bromiren von o-Kresol dargestellt, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln. Schmilzt bei 64°, siedet bei 235°.

Dibrom-o-Kresol (17), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\cdot\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, durch Bromiren des vorigen und von o-Kresol dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 57° schmelzenden Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig.

Dijodkresole, $C_7H_6J_2O$. 1. Dijod-o-Kresol, $C_6H_2J_2CH_3OH$ (22), entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Kresol bei Gegenwart von Ammoniak. Schmilzt bei 69·5°. Acetat schmilzt bei 56°; Pikryläther bei 204°. 2. $C_6H_3JCH_3OJ$ (21), entsteht durch Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von o-Kresol. Braune Masse, welche bei 112° zusammensintert und gegen 150° schmilzt.

Nitrokresole, $C_6H_3NO_2CH_3OH$. 1. o-Nitro-o-Kresol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{6}{NO_2}$.

Zur Darstellung (24) werden 7·6 Grm. o-Nitro-o-toluidin in einem Gemisch von 27·4 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 250 Grm. Wasser unter Erwärmen gelöst und zu der mit Eis stark gekühlten Masse 3·7 Grm. Natriumnitrit in ca. 30 Cbcm. Wasser gelöst, langsam eingetropft. Nach mehrstündigem Stehen wird langsam zum Sieden erhitzt und nach Aufhören der Gasentwickelung filtrirt. Das Nitrokresol krystallisirt beim Erkalten fast rein aus. Ausbeute 76 % der theoretischen.

---

78) OUDEMANS, Ann. 170, pag. 259. 79) BAUMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, pag. 185. 80) CANNIZARO u. KÖRNER, Jahresb. 1872, pag. 387. 81) SCHIFF, Ber. 19, pag. 561. 82) FUCHS, Ber. 2, pag. 623. 83) BUCH, Ber. 16, pag. 2638. 84) HEIM, Ber. 16, pag. 1766. 85) KRAFFT u. BÜRGER, Ber. 17, pag. 1378 u. f. 86) GABRIEL, Ber. 14, pag. 923. 87) NAPOLITANO, Gaz. Chim. 13, pag. 74. 88) BENDER, Ber. 13. pag. 700. 89) Ders., Ber. 19, pag. 2265. 90) ANSCHÜTZ u. WIRTZ, Ber. 8, pag. 1948, 91) SCHALL u. DRALLE, Ber. 17, pag. 2528. 92) SCHALL, Ber. 22, pag. 749. 93) LIMPACH, Ber. 22, pag. 348. 94) HENNIGER, Ber. 15, pag. 1081. 95) BAUMANN u. BRIEGER, Ber. 12, pag. 804. 96) KNECHT, Ann. 215, pag. 86 u. f. 97) BARR, Ber. 21, pag. 1542. 98) ARMSTRONG und THORPE, Jahresb. 1876, pag. 452. 99) FRISCHE, Ann. 224, pag. 137 u. f. 100) ARMSTRONG u. FIELD, Ber. 7, pag. 1023. 101) MARTIUS und WICHELHAUS, Ber. 2, pag. 206. 102) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 1946. 103) WAGNER, Ber. 7, pag. 535, 1269. 104) NÖLTING und SALIS, Ber. 15, pag. 1858. 105) NORTON und LIVERMORE, Ber. 20, pag. 2268. 106) WALLACH, Ber. 15, pag. 2833. 107) LIMPACH, Ber. 22, pag. 789. 108) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 24 u. f. 109) Ders., Ber. 17, pag. 161. 110) KREYSLER, Ber. 18, pag. 1700. 111) JACOBSEN, Ber. 21, pag. 2829. 112) NÖLTING, Ber. 21, pag. 3154. 113) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 2052. 114) HARMSEN, Ber. 13, pag. 1558. 115) STÄDEL und HÖLZ, Ber. 18, pag. 2921. 116) JACOBSEN, Ber. 18, pag. 3463. 117) Ders., Ber. 11, pag. 374. 118) LAKO, Ann. 182, pag. 32. 119) NÖLTING u. FOREL, Ber. 18, pag. 2679. 120) THÖL,

Gelbe, wollige Nädelchen, welche bei 142—143° schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schmeckt intensiv süss.

2. m-Nitro-o-Kresol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}$. Dasselbe (14, 25, 26) entsteht neben dem folgenden m-Nitrokresol und Dinitrokresol beim Nitriren von o-Kresol in Eisessiglösung bei niedriger Temperatur. Es geht bei der Destillation mit Wasserdampf über, während das m-Nitrokresol zurückbleibt. Es entsteht auch beim Kochen von o-Diazotoluolsulfat (27) mit Salpetersäure. Lange, gelbe, bei 69·5° schmelzende Nadeln. Leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich.

Methyläther (25), $C_6H_3NO_2CH_3OCH_3$, und Aethyläther (13), $C_6H_3NO_2CH_3OC_2H_5$, sind flüssig.

3. m-Nitro-o-Kresol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{5}{NO_2}$, dessen Bildung (26) beim vorigen besprochen wurde, entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Nitro-o-toluidin oder (29) besser beim Kochen desselben mit concentrirter Natronlauge. Krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben, seideglänzenden Nadeln, welche bei 30—40° schmelzen. Schmilzt nach dem Trocknen bei 100°, resp. bei 94·6—95° (29). Aus Petroläther umkrystallisirt schmilzt es bei 79—80° (26). In Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Aethyläther (30), $C_6H_3NO_2CH_3OC_2H_5$. Durch Nitriren des o-Kresoläthyläthers dargestellt, bildet strohgelbe, bei 71° schmelzende Nadeln.

4. p-Nitro-o-Kresol (31), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{NO_2}$, aus p-Nitro-o-toluidin dargestellt, krystallisirt aus heissem Ligroïn in feinen, gelben, bei 107—108° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser und Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich.

Dinitro-o-Kresol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$, entsteht beim Nitriren von o-Kresol (32, 35), o-Kresol-m-Sulfonsäure (17, 34) und von m-Nitro-o-diazotoluolsulfat (33), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N_2SO_4H}\underset{5}{NO_2}$. Krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben, bei 85·8° schmelzenden Prismen. Mit Wasserdampf wenig flüchtig. In Wasser und Ligroïn wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich. 1 Thl. löst sich bei 15° in 13 Thln. Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak Dinitro-o-toluidin (35), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$ (Schmp. 208°).

Ber. 18, pag. 359. 121) NÖLTING, WITT u. FOREL, Ber. 18, pag. 2664. 122) ADAM, Ber. 17 (R.), pag. 108. 123) GOLDSCHMIDT u. SCHMID, Ber. 18, pag. 568. 124) OLIVERI, Ber. 15, pag. 1577. 125) KOSTANECKI, Ber. 19, pag. 2318. 125a) MARASSE, Ann. 152, pag. 75. 126) TIEMANN u. MENDELSOHN, Ber. 10, pag. 57. 127) PFAFF, Ber. 16, pag. 616, 1136. 128) SPICA, Ber. 12, pag. 295. 129) FRANKLAND u. TURNER, Ber. 16, pag. 2514. 130) LOUIS, Ber. 16, pag. 109. 131) FILETI, Gaz. Chim. 10, pag. 279; Ber. 13, pag. 1873. 132) Ders., Gaz. Chim. 16, pag. 113; Ber. 19, (R.), pag. 551. 133) PATERNÒ und SPICA, Jahresb. 1876, pag. 455. 134) JESURUN, Ber. 19, pag. 1413. 135) JACOBSEN, Ber. 19, pag. 1218. 136) EDLER, Ber. 18, pag. 630. 137) REUTER, Ber. 11, pag. 29. 138) AUWERS, Ber. 17, pag. 2976. 139) HOFMANN, Ber. 17, pag. 1917. 140) AUWERS, Ber. 18, pag. 2657. 141) LIEBERMANN und KOSTANECKI, Ber. 17, pag. 886. 142) BIEDERMANN u. LEDOUX, Ber. 8, pag. 59. 143) Dies., Ber. 8, pag. 250. 144) JACOBSEN, Ann. 195, pag. 265. 145) ENGEL, Ber. 18, pag. 2230. 146) JACOBSEN, Ber. 19, pag. 2518. 147) LIEBERMANN, Ber. 14, pag. 1842; 15, pag. 160. 148) STUDER, Ann. 211, pag. 242. 149) v. DOBRZYCKI, Journ. pr. Chem. 36, pag. 398. 150) VOSSWINKEL, Ber. 22, pag. 315. 151) JAHNS, Ber. 15, pag. 1816. 152) Arch. f. Pharm. 1879, pag. 215. 153) FLEISCHER u. KEKULÉ, Ber. 6, pag. 934. 154) Dies., Ber. 6, pag. 1087. 155) SCHIFF, Ber. 13, pag. 1408. 156) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 1058. 157) LUSTIG, Ber. 19, pag. 11. 158) BRÜHL, Ber. 21, pag. 473. 159) HEYMANN u. KÖNIGS, Ber. 19, pag. 3310. 160) Dies.,

Kaliumsalz, $C_7H_5N_2O_5 \cdot K + H_2O$ (?). Kleine, gelbe Nadeln. Dasselbe bildet neben dem Ammoniumsalz und den entsprechenden Salzen des Dinitro-p-Kresols, ein Saffransurrogat (36, 37), welches sich durch stark giftige Eigenschaften auszeichnet.

Aethyläther (30), $C_7H_5N_2O_5 \cdot C_2H_5$. Helle bis orangegelbe Nadeln, welche bei 51° schmelzen. Wird durch alkoholisches Ammoniak in Dinitro-o-toluidin (Schmp. 209°) übergeführt.

Trinitro-o-Kresol (31), $C_6H(NO_2)_3CH_3OH$, entsteht durch aufeinander folgendes Diazotiren und Nitriren von p-Nitro-o-toluidin. Orangegelbe, dicke Prismen, welche bei 102° schmelzen. In kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, sehr leicht in Chloroform löslich. Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen.

Bromnitrokresol (17), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}$, entsteht neben Bromkresol bei der Behandlung von Brom-o-toluidin mit salpetriger Säure. Goldglänzende, bei 88° schmelzende Nadeln.

Dibromnitrokresol (31), aus m-Nitro-o-Kresol mit Brom dargestellt, krystallisirt in gelblichen, bei 91—92° schmelzenden Nadeln. In Wasser kaum, leicht in Aether und Alkohol, schwieriger in siedendem Ligroïn löslich.

Amidokresole, $C_6H_3NH_2CH_3OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{6}{NH_2}$ (24), entsteht bei der Reduction des entsprechenden Nitrokresols mit Zinnchlorür und Salzsäure. Farblose Nädelchen, welche bei 124—128° schmelzen und an der Luft rasch röthlich bis braun werden. In kaltem Wasser und Aether recht leicht löslich.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NH_2}$ (25), entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitrokresols mit Zinn und Salzsäure.

Methyläther (25), $C_6H_3NH_2CH_3OCH_3$. Siedet bei 223°.

Methenylamidokresol (25), $C_6H_3CH_3{<}^{O}_{N}{>}CH$, aus dem salzsauren Salz und Natriumformiat dargestellt, bildet farblose, bei 38—39° schmelzende Krystalle. Siedet bei 200°.

Bromamidokresol (17), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}$, durch Reduction von Bromnitrokresol (Schmp. 88°) dargestellt, bildet farblose, bei 110° schmelzende Krystalle. Sublimirbar.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitrokresols (38), Nitrosokresols (40) und Benzolazokresols (39) mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus Benzol in kleinen, weissen Blättchen, welche bei 172—173°

Ber. 20, pag. 2990. 161) PISATI u. PATERNÓ, Ber. 8, pag. 71. 162) SPICA, Ber. 13, pag. 1992. Gaz. Chim. 10, pag. 340 u. f. 163) SCHILONE, Gaz. Chem. 12, pag. 48. 164) PATERNÓ u. CANZONERI, Ber. 12, pag. 383. 165) MAZZARA, Ber. 22, pag. 730. 166) DOVERI, Ann. 64, pag. 374. 167) LALLEMAND, Ann. Chim. (3) 49, pag. 148. 168) MÜLLER, Ber. 2, pag. 130. 169) STENHOUSE, Ann. 98, pag. 307. 170) ARPPE, Ann. 58, pag. 41. 171) WIDMAN, Ber. 15, pag. 170. 172) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. pr. Chem. 34, pag. 320. 173) MILLER, Ann. 93, pag. 269; 98, pag. 310. 174) RÜDORFF, Ber. 12, pag. 252. 175) SCHRÖDER, Ber. 14, pag. 2517. 176) SCHIFF, Ann. 223, pag. 260. 177) NASINI u. BERNHEIMER, Gaz. Chim. 15. pag. 84. 178) BARTH, Ber. 11, pag. 1571. 179) PATERNÓ, Bull. 25, pag. 32. 180) ENGELHARDT u. LATSCHINOFF, Zeitschr. Chem. 1869, pag. 43. 181) BAMBERGER, Ber. 19, pag. 1820. 182) DISCALZO, Ber. 18, pag. 664; Gaz. Chim. 15, pag. 278 u. f. 183) RICHTER, Journ. pr. Chem. 27, pag. 503 u. f. 184) BENDER, Ber. 19, pag. 2268. 185) SAARBACH, Journ. pr. Chem. 21, pag. 159. 186) MAZZARA, Gaz. Chim. 18, pag. 515. 187) Ders., Ber. 16, pag. 242. 188) Ders., Ber. 16, pag. 792. 189) SPICA, Ber. 16, pag. 792. 190) JACOBSEN u. SCHNAPAUFF, Ber. 18, pag. 2841. 191) HOFMANN, Ber. 17, pag. 1916. 192) LIEBERMANN, Ber. 14, pag. 184. 193) CALM, Ber. 15, pag. 1646. 194) EFFRONT, Ber. 17, pag. 2324. 195) HOFMANN, Ber. 18. pag. 1826. 196) KRAFFT, Ber. 19, pag. 2683. 197) KRAFFT u. GÖTTIG, Ber. 21, pag. 3180. 198) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 611. 199) SCHIFF, Ber. 8, pag. 1501. 200) MAZARRA, Ber. 22 (R.),

(sublimirt bei 174—175°) schmelzen. In Alkohol und Aether leicht, schwer in Wasser und Benzol löslich.

Methyläther (25), $C_7H_8NOCH_3$. Bei 52—53° schmelzende Krystalle.

Aethyläther (41), $C_7H_8NOC_2H_5$. Flüssig.

Acetat (41), $C_7H_8NOCOCH_3$. Kleine, bei 108° schmelzende Würfel.

4. $\underset{1}{C_6H_3CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{NH_2}$. Wird durch Reduction von p-Nitrokresol (31) dargestellt. Das Acetat, welches durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Acetyl-m-toluylendiamin (42), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{6}{NH_2}$, entsteht, liefert die Base beim Kochen mit Salzsäure. Farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 159—161° schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetat (42, 43), $C_7H_8NOCOCH_3$. Glänzende, bei 224—225° schmelzende Krystalle.

Diacetat (44), $C_6H_3CH_3<^{OCOCH_3}_{NHCOCH_3}$. Bei 132·5° schmelzende Prismen.

Diamidokresol (32), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$. Der Aethyläther entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitroäthers. Leicht zersetzlich. Das salzsaure Salz, $C_9H_{14}N_2O\cdot 2HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln.

m-Kresol entsteht beim Erwärmen von Thymol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, mit Phosphorsäureanhydrid; dasselbe zerfällt dabei in Propylen und m-Kresolphosphat. Bildet sich auch bei der Destillation von m-oxyuvitinsaurem Barium (46).

Zur Darstellung (2, 47) werden 100 Grm. Thymol mit 40 Grm. Phosphorsäureanhydrid 10—12 Stunden erhitzt, und dann in 115—120 Grm. geschmolzenes Kali eingetragen. Man erhält 5—10 Minuten im Schmelzen, löst in Wasser, schüttelt die Phosphorsäureäther mit Aether aus, fällt das Kresol mit Salzsäure, extrahirt mit Aether und destillirt im Kohlensäurestrom. Ausbeute 37 § vom Thymol.

Flüssigkeit, welche im Kältegemisch erstarrt und dann bei 3—4° schmilzt. Siedet bei 201° resp. 202·8°. Spec. Gew. (223) = 1·0498 bei 0°. Verbrennungswärme (11) bei 18° = 881·0 Cal. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau violett bis blau gefärbt. Liefert beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure. Kaliumchlorat und Salzsäure erzeugt Dichlortoluchinon.

Methyläther (46, 223), $C_7H_7OCH_3$. Siedet bei 177·2°. Spec. Gew. = 0·9891 bei 0°.

Aethyläther (46, 223), $C_7H_7OC_2H_5$. Siedet bei 192°. Spec. Gew. = 0·9650° bei 0°.

---

pag. 552—553. 201) LADENBURG und ENGELBRECHT, Ber. 10, pag. 1218 202) ANDRESEN, Journ. pr. Chem. 23, pag. 172. 203) SALKOWSKI, Ber. 19, pag. 2314. 204) KEHRMANN, Ber. 22, pag. 3267. 205) Ders., Journ. pr. Chem. 39, pag. 392 u. f. 206) KELBE, Ann. 210, pag. 40. 207) JESURUN, Ber. 19, pag. 1413. 208) FILETI u. CROSA, Ber. 20 (R.), pag. 139. 209) KEKULÉ und FLEISCHER, Ber. 6, pag. 1087. 210) SCHIFF, Ber. 19, pag. 562. 211) GOLDSCHMIDT. Ber. 20, pag. 491. 212) BRÜHL, Ber. 21, pag. 473. 213) VÖLKEL, Ann. 85, pag. 246. 214) NIETZKI, Arch. pharm. 204, pag. 320. 215) FLÜCKINGER, Ber. 9, pag. 468. 216) ARNDT, Ber. 1, pag. 204. 217) GOLDSCHMIDT u. ZÜRRER, Ber. 18, pag. 1731. 218) GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. 20, pag. 488. 219) LEUCKARDT, Ber. 20, pag. 114. 222) MAZARRA, Ber. 23 (R.), pag. 332. 221) Ders., Ber. 23 (R.), pag. 332. 220) STAHL, Ber. 23, pag. 990. 223) PINETTE, Ann. 243, pag. 37 u. f. 224) KEMPF, Journ. pr. Chem. 1, pag. 410. 225) BIEDERMANN, Ber. 6, pag. 325. 226) DUCLOS, Ann. 109, pag. 141. 227) v. WROBLEWSKY, Ann. 138, pag. 209. 228) LADENBURG, Ber. 8, pag. 1212. 229) PERKIN, Ber. 11, pag. 515. 230) Ders., Chem. soc. 39, pag. 418; Ber. 14, pag. 2276. 231) EIGEL, Ber. 20, pag. 2527. 232) EYKMAN, Ber. 22, pag. 2737. 233) Ders., Ber. 23, pag. 855. 234) PERKIN, Chem. soc. 35, pag. 143. 235) OHRNDORFF, Ber. 21 (R.), pag. 889. 236) JACOBSON u. SCHENKE, Ber. 22, pag. 3232. 237) STAHL, Ber. 23, pag. 988.

Propyl-, Butyl, Heptyl-, Octyläther (223) sind flüssig.

Kresyläther, $(C_7H_7)_2O$. Siedet bei 284—288°.

Silicat (15), $(C_7H_7O)_4Si$. Siedet unter 720 Millim. Druck bei 443—446°.

Kohlensäureäthyläther (16), $C_7H_7OCO_2C_2H_5$. Siedet bei 245—247°.

Chlorkresol, $C_6H_3ClCH_3OH$. Der Methyläther (49) entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kreosol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$. Siedet bei 185°. Spec. Gew. = 1·028.

Dichlorkresol (18), $C_6H_2Cl_2CH_3OH$. Durch Chloriren von m-Kresol dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 46° schmelzenden Nadeln.

Trichlorkresol (50), $C_6HCl_3CH_3OH$ und Tetrachlorkresol (50), $C_6Cl_4CH_3OH$, entstehen bei der Destillation von rohem, resp. reinem Pentachlorthymol. Ersteres schmilzt bei 96°, letzteres bei 150°.

Bromkresol (38, 51), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{Br}$, aus m-Brom-m-toluidin und aus m-Bromkresylacetat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche bei 56—57° schmelzen.

Acetat (51), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OCOCH_3}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Bromiren von Kresylacetat. Glänzende, bei 83° schmelzende Nadeln.

Tribromkresol (51, 52), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{OH}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Bromiren von m-Kresol in Chloroformlösung bei Gegenwart von Eisen. Farblose, bei 82° schmelzende Nadeln. Mit einem grossen Ueberschuss von Brom entsteht Tribromkresolbrom, $C_6HBr_3CH_3OBr$.

Aethyläther (51), $C_7H_4Br_3O\cdot C_2H_5$. Farblose, bei 35° schmelzende Nadeln.

Acetat (51), $C_7H_4Br_3OCOCH_3$. Bei 68° schmelzende Nadeln.

Dijodkresoljod (21), $C_6H_2J_2CH_3OJ$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf m-Kresol bei Gegenwart von Alkali. Bräunlich gelbe, amorphe Masse, welche oberhalb 200° schmilzt.

Nitro-m-Kresole. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{6}{NO_2}$ (53, 54), dessen Darstellung bei 3. besprochen wird, bildet bei 129° schmelzende Nadeln. Aethyläther, bei 54° schmelzende Nadeln.

Dibromnitrokresol (51), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{OH}\underset{4}{Br}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Nitriren von Tribrom-m-Kresol und durch Bromiren des vorigen. Gelbe, glänzende, bei 143° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{NO_2} + H_2O$ (38), aus m-Nitro-m-toluidin dargestellt, krystallisirt in hellgelben, glänzenden Nadeln oder Prismen. Schmilzt mit H_2O bei 60—62°. Nach dem Trocknen bei 100° und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 90—91°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$ (53, 54), entsteht neben der Verbindung 1. beim Versetzen einer kalten Lösung von m-Kresol in Eisessig mit der entsprechenden, ebenfalls in Eisessig gelösten Menge Salpetersäure (spec. Gew. = 1·4). Ist mit Wasserdampf flüchtig und auf diese Weise von der isomeren Verbindung zu trennen. Krystallisirt aus Benzol in gelben, bei 56° schmelzenden Krystallen. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether löslich.

Dibromnitrokresol (51), $C_6HBr_2NO_2CH_3OH$. Durch Bromiren des vorigen erhalten, bildet gelbe, bei 93° schmelzende Nadeln.

Trinitrokresol, $C_6H(NO_2)_3CH_3OH$, dasselbe entsteht durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf m-Kresol (33, 35), oder dessen Sulfonsäure (56), durch Erhitzen von Nitrococcussäure (57), $C_8H_5(NO_2)_3O_3$, mit Wasser auf 180° und durch Behandlung von m-Oxyuvitinsäure (58) mit Salpeterschwefelsäure

Krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln, welche bei 105—106° schmelzen. In Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich. Bei 20° in 449 Thln., bei 100° in 123 Thln. Wasser löslich (55).

Salze (55) sind gelb gefärbt. Beim Erwärmen des Ammoniumsalzes mit Cyankaliumlösung entsteht Kresylpurpursäure (59), welche nur in Salzen bekannt ist.

Aethyläther, $C_6H(NO_2)_3CH_3OC_2H_5$. Dicke, bei 72° schmelzende Nadeln.

Amido-m-Kresole, $C_6H_3NH_2CH_3OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{6}{NH_2}$ (39). Durch Reduction von Benzolazo-m-Kresol dargestellt, krystallisirt aus Benzol in weissen, bei 151° schmelzenden Warzen. Giebt mit Chromsäure bei 67—68° schmelzendes Toluchinon.

Aethyläther (41), $C_6H_3NH_2CH_3OC_2H_5$. Oel. Giebt gut krystallisirende Salze.

Acetat (41), $C_6H_3CH_3OHNHCOCH_3$. Bei 114° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{NH_2}$. Phenyl-Oxytolylamin (60), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{NHC_6H_5}$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Orcin, 2 Thln. Anilin und 1 Thl. Chlorcalcium auf 260—270°. Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löslich. Die Salze werden durch Wasser zersetzt. Durch erhitzten Zinkstaub wird es zu Phenyl-m-toluidin, $C_6H_4CH_3NHC_6H_5$, reducirt.

Dinitroamidokresol, $C_6H(NO_2)_2NH_2CH_3OH$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Trinitrokresol. Lange, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 151° (57) und 156° (58) angegeben wird. Zersetzt sich ein wenig höher erhitzt. In kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

p-Kresol. Dasselbe findet sich im Kuh- und Pferdeharn (61) und bei gewissen pathologischen Zuständen auch im Menschenharn (62). Es entsteht beim Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure (6) mit Kali, aus p-Toluidin (73) und salpetriger Säure, durch Glühen von p-Oxyphenylessigsäure (77) und Podocarpinsäure (78), $C_{17}H_{22}O_3$, mit Kalk, bei der Fäulniss von Eiweiss (74), bei der Zersetzung des Tyrosins und der p-Cumarsäure durch Fäulnissfermente. Die Darstellung (2, 9) aus p-Toluidin erfolgt wie bei o-Kresol angegeben. Eine Trennung (79) des p-Kresols von Phenol und o-Kresol beruht auf der Schwerlöslichkeit des basischen p-kresolsulfonsauren Bariums. p-Kresol krystallisirt in Prismen, welche bei 36° schmelzen. Siedet bei 198° (9); bei 201·8° (223). Spec. Gew. = 1·0522 bei 0° (flüssig). Lösungswärme (10) in Wasser = — 2·13 Cal.; Neutralisationswärme (10) durch Natron = 8·27 Cal. Verbrennungswärme (11) bei 17° (flüssig) = 882·9 Cal. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Durch schmelzendes Kali wird p-Oxybenzoësäure gebildet. Dieselbe Oxydation erfolgt partiell im Thierkörper, der grösste Theil wird jedoch in p-Kresolsulfonsäure umgewandelt. Durch Kaliumchlorid und Salzsäure entsteht kein Chlortoluchinon (Unterschied von o- und m-Kresol). Verbindet sich mit Aluminium zu $(C_7H_7O)_3Al$.

Methyläther (80, 223), $C_7H_7O \cdot CH_3$. Siedet (81) unter 762·3 Millim. Druck bei 175·5°. Spec. Gew. = 0·8236 bei 175·5/4°. Giebt bei der Oxydation Anissäure.

Aethyläther (9, 223), $C_7H_7O \cdot C_2H_5$. Siedet bei 189°. Spec. Gew. (82) = 0·8744 bei 0°; 0·9662 bei 0°. Propyl-, Butyl-, Heptyl-, Octyläther (223) sind flüssig.

Aethylenäther (82), $(C_7H_7O)_2C_2H_4$. Rhombische, bei 134·5° schmelzende Täfelchen. Siedet bei 297°.

p-Kresyläther, $(C_7H_7)_2O$. Bei 50° schmelzende Prismen.

Ditolyloxyd, $(C_7H_7)_2O$, entsteht beim Erhitzen von p-Kresol mit Chlorzink auf 300°. Seideglänzende, bei 165° schmelzende Nadeln.

Kresylphosphorsäure (14), $C_7H_7OPO(OH)_2$, aus dem Chlorid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 116° schmelzenden Blättchen.

Chlorid (14), $C_7H_7OPOCl_2$. Siedet unter 753 Millim. Druck bei 255°.

Triphosphat (14, 84), $(C_7H_7O)_3PO$. Bei 77·5—78° schmelzende Tafeln.

Silikat (15), $(C_7H_7O)_4Si$. Bei 69—70° schmelzende Tafeln oder Prismen. Siedet bei 442—445°.

Acetat (82, 235), $C_7H_7OCOCH_3$. Siedet bei 208—211°, unter 734 Millim. Druck bei 213°. Spec. Gew. = 1·0657 bei 4°.

Die Aether (85) der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure sind niedrigschmelzende Körper, welche unter 15 Millim. Druck unzersetzt sieden.

p-Kresoxyessigsäure (86), $C_6H_4CH_3OCH_2COOH$, aus p-Kresolkalium und Chloressigsäure dargestellt, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, bei 135—136° schmelzenden Nadeln. Bildet gut krystallisirende Salze (87).

Aethylkohlensäurekresyläther, $C_7H_7OCO_2C_2H_5$. Siedet bei 245°.

Kohlensäuredikresyläther, $(C_7H_7O)_2CO$. Schmilzt bei 115°.

Fumarsäureäther (90), $(C_7H_7O)_2C_4H_2O_2$. Schmilzt bei 162°.

Chlorkresol (91), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{OH}$.

Dasselbe entsteht beim Einleiten von Chlor in trockenes p-Kresolnatrium, welches mit Schwefelkohlenstoff übergossen ist. Das Product wird nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben fractionirt. Das bei 194—195° übergehende wird zur Entfernung noch vorhandenen p-Kresols mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, nach dem Verdünnen mit Wasser nochmals mit Aether ausgezogen und fractionirt.

Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 195—196° siedet. Spec. Gew. = 1·2106 bei 25°.

Methyläther (91, 92, 93), $C_7H_6ClOCH_3$. Siedet bei 213—215°. Spec. Gew. = 1·1493 bei 24·25°. Bei der Oxydation entsteht bei 214—215° schmelzende Chloranissäure.

Dichlorkresol (19), $C_6H_2Cl_2CH_3OH$, entsteht durch Einleiten von Chlor in siedendes p-Kresol. Krystallisirt aus heissen concentrirten Lösungen in Petroläther in langen, durchsichtigen, bei 39° schmelzenden Nadeln, beim langsamen Verdunsten aus verdünnten Lösungen in durchsichtigen, bei 42° schmelzenden Prismen, welche bald undurchsichtig werden und zu bei 39° schmelzenden Krystallen zerfallen. In heissem Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Durch Chromsäure und Eisessig entsteht eine bei 151° schmelzende Dichlor-p-oxybenzoësäure.

Bromkresol (91), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{OH}$, entsteht neben Dibromkresol analog dem Chlorkresol. Siedet bei 213—214°. Spec. Gew. = 1·5460 bei 24·5°. [Vergl. VOGT und HENNINGER (94).]

Methyläther (91), $C_7H_6BrO\cdot CH_3$. Siedet bei 225—227°. Spec. Gew. = 1·4182 bei 24·5. Durch Oxydation entsteht m-Bromanissäure.

Dibromkresol (91), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{OH}\underset{5}{Br}$ (?). Trimetrische, bei 49° schmelzende Prismen.

Tribromkresolbrom (95), $C_6HBr_3CH_3OBr$. Kleine, bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzende Blättchen.

Jodkresol (22, 91), $C_6H_3JCH_3OH$, entsteht neben Dijodkresol analog dem Chlorkresol, und durch Einwirkung von Jod auf die alkoholisch wässrige Ammoniaklösung von p-Kresol. Flüssig.

Methyläther (91), $C_7H_6J\cdot OCH_3$. Siedet bei 237—238°. Giebt durch Oxydation die bei 234—235° schmelzende Jodanissäure.

Dijodkresol (22, 91), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{J}\cdot\underset{4}{OH}\underset{5}{J}$. Bei 61—61·5° schmelzende Tafeln. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure.

Acetat (91), $C_6H_2J_2CH_3OCOCH_3$. Bei 62—62·5° schmelzende Tafeln.

Dijodkresoljod (21), $C_6H_2J_2\cdot CH_3OJ$. Sintert bei 74°, schmilzt bei 90°.

Nitrokresole, $C_6H_3NO_2CH_3OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}$ (38, 96), aus o-Nitro-p-toluidin dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln oder Prismen, welche bei 77—77·4° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Methyläther, $C_7H_6NO_2OCH_3$. Siedet bei 266—267°.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}$. Dasselbe entsteht beim Nitriren von p-Kresol (25, 98, 99), und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Nitro-p-toluidin (27, 38). Gelbe, platte Nadeln, welche bei 33·5° schmelzen. Flüchtig mit Wasserdampf. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° m-Nitro-p-toluidin (97).

Methyl- und Aethyläther (53), sind Flüssigkeiten, welche nicht unzersetzt sieden.

Dinitrokresole, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{?}{NO_2}$ (96), entsteht bei der Behandlung von o-Nitro-p-toluidin mit überschüssiger salpetriger Säure. Gelbe Nadeln, welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen, zersetzt werden. In Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Nitriren von p-Kresol (99) und Kresolsulfonsäure (100); und p-Kresoläthyläther (30), bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluidin, beim Kochen von Acetyldinitro-p-toluidin (103) mit Natronlauge, beim Erhitzen von p-Diazotoluol-m-sulfonsäure (102) mit verdünnter Salpetersäure und durch Kochen von Trinitromethyl-p-toluidin mit Natronlauge (105).

Zur Darstellung (99) werden die Lösungen von 2 Thln. p-Kresol in 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1·5) langsam unter starker Abkühlung gemischt. Aus den gebildeten Nitrokörpern wird das Mononitrokresol mit Wasserdampf abdestillirt, und das Dinitrokresol aus Alkohol umkrystallisirt.

Gelbe Nadeln, welche bei 85° schmelzen. In Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Salze (30) krystallisiren gut.

Methyläther (30), $C_7H_5(NO_2)_2OCH_3$. Feine, bei 122° schmelzende Nadeln. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Dinitro-p-toluidin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$.

Aethyläther (30, 104), $C_7H_5(NO_2)_2OC_2H_5$. Farblose, bei 73° (104) resp. 75° (30) schmelzende Nadeln.

Dibromnitrokresol (96), $C_6HBr_2NO_2CH_3OH$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf o-Nitro-p-kresol. Lange, gelbe, bei 83° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol und Aether löslich. Salze sind roth.

Amido-p-Kresole, $C_6H_3NH_2CH_3OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{OH}$, durch Reduction von o-Nitro-p-kresol (96, 106), dargestellt, bildet bei 144·5 schmelzende Krystalle (43). Durch salpetrige Säure entsteht Kresorcin.

Methyläther (96), $C_6H_3NH_2CH_3CH_3O$. Bei 47° schmelzende Nadeln.

Acetat (43), $C_6H_3CH_3{<}{}^{OH}_{NHCOCH_3}$. Bei 178° schmelzende Krystalle.

Diacetat (43), $C_6H_3CH_3{<}{}^{OCOCH_3}_{NHCOCH_3}$. Schmilzt bei 128—129°.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{OH}$, entsteht durch Reduction von m-Nitro-p-kresol (39, 103). Blättchen oder Nadeln, welche bei 134° schmelzen. Sublimirt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Kohlenwasserstoffen.

Methyläther (25), $C_6H_3NH_2CH_3OCH_3$. Bei 36—38° schmelzende Krystalle.

Aethyläther (41), $C_6H_3NH_2CH_3OC_2H_5$. Lange, bei 40—41° schmelzende Nadeln. Schmilzt nach LIMPACH bei 51·5°. Formylderivat schmilzt bei 86°, Acetat bei 110°.

Methenylamidokresol (25, 39), $C_6H_3CH_3<^{O}_{N}>CH$. Bei 45—46° schmelzende Krystalle.

Acetat (39), $C_6H_3CH_3OHNHCOCH_3$. Lange, bei 159—160° schmelzende Nadeln.

Aethenylamidokresol (25, 39), $C_6H_3CH_3<^{O}_{N}>C-CH_3$. Siedet unter 748 Millim. Druck bei 218—219°.

Thiocarbamidokresol (236), $C_6H_3CH_3<^{O}_{N}>CSH$, entsteht neben Carbanilamidokresol beim Erhitzen von Benzolazo-p-kresol mit Schwefelkohlenstoff auf 190—210°. Glänzende Kryställchen, welche bei 216—217° schmelzen.

Carbanilamidokresol (236), $C_6H_3CH_3<^{O}_{N}>CNHC_6H_5$. Lange, farblose Nadeln, welche bei 205—206° schmelzen. Pikrat schmilzt bei 216—217° Acetat. Bei 86—87° schmelzende Nadeln.

Diamidokresole, $C_6H_2(NH_2)_2CH_3OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NH_2}$. Der Methyläther (107), durch Reduction des entsprechenden Nitroamido-p-kresoläthers dargestellt, ist eine farblose, bei 166° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Giebt mit α-Naphtol ein Indophenol.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NH_2}$ (41). Der Aethyläther entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitrokresoläthyläthers. Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirt.

Nitroamidokresol (107), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NH_2}$. Aus dem Acetat dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 132° schmelzenden Nadeln.

Acetat, $C_6H_2CH_3NO_2OHNHCOCH_3$, entsteht durch Nitriren von m-Acetamido-p-kresolmethyläther. Kleine, bei 156° schmelzende Nadeln.

Kresolderivate unbekannter Constitution.

Abkömmlinge von rohem Kresol.

Carbaminsäurekresyläther (224), $C_6H_4CH_3 \cdot O \cdot CONH_2$. Bei 125° schmelzende Blättchen. Durch Behandlung von Kresol mit flüssigem $COCl_2$ und des daraus entstehenden Produktes mit Ammoniak dargestellt.

Chlorkresol (225), $C_6H_3ClCH_3OH$. Durch Chloriren von rohem Kresol dargestellt. Glänzende, bei 56° schmelzende Nadeln.

Dinitrokresol (101), $C_6H_2(NO_2)_2CH_3OH$. Gelbliche, bei 109—110° schmelzende Krystalle. Salze derselben bilden das Victoriagelb.

Abkömmlinge des Toluols.

Chlorkresol (227), $C_6H_3ClCH_3OH$. Durch Diazotiren von α- und β-Chlortoluidin und Behandlung des Diazosulfats mit absolutem Alkohol entstehen zwei Chlorkresoläthyläther, welche beide flüssig sind.

Nitrokresoläthyläther (228), $C_6H_3NO_2CH_3OC_2H_5$. Entsteht durch Kochen eines Körpers, welcher sich als Nebenprodukt aus Nitro-m-Toluylendiamin und salpetriger Säure bildet, mit Alkohol. Lichtgelbe, bei 72—73° schmelzende Prismen. Siedet bei 285°.

Phenole, $C_8H_{10}O$.

1. Aethylphenole, $C_6H_4<^{C_2H_5}_{OH}$. o-Aethylphenol, $C_6H_4\underset{1}{C_2H_5}\underset{2}{OH}$.

Dasselbe entsteht beim Schmelzen von o-äthylbenzolsulfonsaurem Kalium (63, 64) mit Aetzkali, durch Reduction des rohen Nitroäthylbenzols (63, 66) (Gemisch von o- und p-Nitroäthylbenzol) und Behandlung des bei 225—245° siedenden Basengemisches mit concentrirtem Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung, endlich durch Destillation von phloretinsaurem Barium (65) mit Aetzkalk. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche zwischen 209—210° siedet und bei —20° nicht fest wird. Mit Alkohol und Aether mischbar. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure. Eisenchlorid giebt eine schmutzig grüne Färbung.

Bariumsalz, $(C_8H_9O)_2Ba + 2H_2O$. Blättchen, welche bei 100° zersetzt werden.

Methyläther (65), $C_8H_9O \cdot CH_3$. Siedet bei 185°.

Dibromäthylphenol (66), zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromoxystyrol. Monitroderivat (66) ist flüssig. Dinitroderivat (66) bildet gelbe Blättchen.

Durch Destillation von Ammoniakgummi (67) mit Zinkstaub entsteht der Methyläther eines bei 220° siedenden Phenols $C_8H_{10}O$, welches beim Schmelzen mit Kali ebenfalls Salicylsäure liefert.

m-Aethylphenol (63), $C_6H_4\underset{1}{C_2H_5}\underset{3}{OH}$, durch Schmelzen von m-Aethylbenzolsulfonsaurem Kalium mit Aetzkali dargestellt, siedet bei 202—204°. Mit Alkohol und Aether mischbar. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violettgrau.

p-Aethylphenol, $C_6H_4\underset{1}{C_2H_5}\underset{4}{OH}$, entsteht beim Schmelzen von p-Aethylbenzolsulfonsäure (63, 64, 68) mit Aetzkali. Sehr lange, seideglänzende hygroskopische Nadeln, welche bei 45—46° schmelzen. Siedet bei 213—214°. Mit Aether und Alkohol mischbar. In Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violettgrau gefärbt.

Durch Erhitzen von Alkohol (69, 71) und Phenol mit Chlorzink entsteht neben anderen Produkten ein zwischen 204° und 215° siedendes Aethylphenol, dessen Aethyläther, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Aethoxybenzoësäure, p-$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$, liefert.

Tribromäthylphenol (68), $C_6HBr_3C_2H_5OH$, entsteht neben dem Tetraderivat beim Bromiren des Phenols. Schmilzt bei 53·5—55°.

Tetrabromäthylphenol (68), $C_6Br_4C_2H_5OH$. Vierseitige, bei 105—106° schmelzende Prismen.

Oxyphenyläthylamin (70), $C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen von kleinen Mengen Tyrosin auf 270°. Fester, sublimirbarer, in kaltem Wasser schwer löslicher Körper, welcher beim Schmelzen mit Kali Ammoniak und p-Oxybenzoësäure liefert.

p-Bromdibromvinylphenol (231), $C_6H_3Br\begin{matrix}\diagup CHBrCH_2Br\\ \diagdown OH\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tribromparacumarsäure. Bei 108° schmelzende Nadeln. Acetat schmilzt bei 94°.

2. Xylenole, $C_6H_3(CH_3)_2OH$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{OH}$ (72), aus dem entsprechenden Xylidin mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, feinen, bei 75° schmelzenden Nadeln. Siedet bei 218° (im Dampf). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Tribromxylenol, $C_6Br_3(CH_3)_2OH$. Feine, bei 184° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{OH}$, entsteht beim Schmelzen von o-Xylolsulfonsäure (108) mit Kali und beim Behandeln von o-Xylidin (109) (Schmp. 49°) mit salpetriger

Säure. Lange Nadeln oder grosse, rhombische Octaëder, welche bei 62·5° schmelzen. Siedet unter 757 Millim. Druck bei 225°. Verbrennungswärme (11) = 1035·4 Cal.

Das Natriumsalz, C_8H_9ONa, ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich. Phosphat (110), $(C_8H_9O)_3PO$, ist flüssig. Silikat (15), $(C_8H_9O)_4Si$, bildet Prismen. Tribromxylenol (108), $C_8H_7Br_3O$. Bei 169° schmelzende Nadeln.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}$. Dasselbe entsteht beim Schmelzen von o-m-Xylolsulfonsäure (108) mit Kali, beim Erhitzen von p-Oxymesitylensäure (111) mit Salzsäure und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das entsprechende m-Xylidin (112). Weisse, bei 49° sehmelzende Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig.

Tribromxylenol, bildet lange, bei 175° schmelzende Nadeln.

4. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH}$. Dasselbe entsteht beim Schmelzen von m-Xylolsulfonsäure (108) mit Kali, durch Erhitzen von o-Oxymesitylensäure (113) mit concentrirter Salzsäure auf 200° und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Xylidin (114), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe erstarrt (115, 116) in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse und schmilzt dann bei 26°. Siedet bei 211·5°. Verbrennungswärme (11) = 1037·5 Cal. In Wasser wenig löslich, mischbar mit Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali (117) entstehen Oxytoluylsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{CH_3}$ und Oxyisophtalsäure.

Das Natriumsalz ist in Natronlauge leicht löslich. Methyläther (108), $C_8H_9OCH_3$, Phosphat (110), $(C_8H_9O)_3PO$, Silicat (15), $(C_8H_9O)_4Si$, Acetat, $C_8H_9OCOCH_3$, und Bromxylenol, C_8H_9BrO, sind flüssig.

Dibromxylenol (108), $C_6HBr_2(CH_3)_2OH$. Bei 73° schmelzende Nadeln.

Tribromxylenol (108), $C_6Br_3(CH_3)_2OH$. Bei 179° schmelzende Nadeln. Der Methyläther schmilzt bei 120°.

Nitroxylenol (118), $C_6H_2NO_2(CH_3)_2OH$. Gelbe, bei 68·5° schmelzende Nadeln.

5. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{OH}$ aus Xylidin (119, 120), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{NH_2}$, dargestellt, krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättern, welche bei 64° (120) resp. 68° (119) schmelzen. Siedet bei 219·5°.

Natriumsalz, C_8H_9ONa, ist schwer löslich in concentrirter Natronlauge.

Tribromxylenol (119, 120), $C_6Br_3(CH_3)_2OH$. Bei 162·5° resp. 166° schmelzende Nadeln.

6. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{CH_3}$, aus Xylolsulfonsäure (108) und aus p-Xylidin (121) dargestellt, krystallisirt aus Wasser in langen, flachen Nadeln, welche bei 74·5° schmelzen. Siedet unter 762 Millim. Druck bei 211·5°. Spec. Gew. = 0·9709. Verbrennungswärme (11) = 1035·6 Cal. Beim Schmelzen mit Kali entsteht o-Oxy-p-toluylsäure und Oxyterephtalsäure.

Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich. Methyläther (108), $C_8H_9OCH_3$, Aethyläther (121), $C_8H_9OC_2H_5$, und Acetat (108), $C_8H_9OCOCH_3$, sind flüssig.

Bromxylenol (108), $C_6H_2Br(CH_3)_2OH$. Bei 87° schmelzende Nadeln.

Tribromxylenol (108), $C_6Br_3(CH_3)_2OH$. Goldgelbe, bei 175° schmelzende Nadeln.

Dibromxylenol (122), $C_6H_3(CH_2Br)_2OH$. Bei 74° schmelzende Nadeln.

Nitroxylenole, $C_6H_2NO_2(CH_3)_2OH$. α-$C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{NO_2}$, durch Oxydation von Nitrosoxylenol (123, 124) mit Ferridcyankalium dargestellt, bildet feine Nadeln, welche bei 115° (124) resp. 122° (123) schmelzen. Aethyläther (121) schmilzt bei 85°.

β-Nitroxylenol (124), durch Nitriren von Xylenol in Eisessig dargestellt, ist ein Oel.

γ-Nitroxylenol (124), durch Nitriren von p-Xylenolsulfonsäure dargestellt, bildet gelbe, bei 89° schmelzende Schuppen.

Nitroxylenol (125), $\underset{1}{C_6H_2CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$, aus dem entsprechenden m-Nitro-p-xylidin dargestellt, schmilzt bei 90°. Wohl mit dem vorigen identisch.

Dinitroxylenol (125), $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_2OH$. Gelbe, bei 121° schmelzende Blättchen.

Amidoxylenol (123), $\underset{1}{C_6H_2CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{NH_2}$. Durch Reduction des entsprechenden Nitroxylenols dargestellt, bildet kleine Schuppen, welche sich bei 180° zersetzen.

Xylenole unbekannter Constitution.

Buchenholzxylenol (125a, 126). Siedet bei 219—220°. Methyläther siedet bei 220°.

Nitroxylenol (127) entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroxylidin, welches durch Reduction von Dinitro-m-xylol erhalten ist. Gelbe, bei 95° schmelzende Nadeln. Methyläther schmilzt bei 56—57°. Das durch Reduction gewonnene Amidoxylenol, $C_6H_2NH_2(CH_3)_2OH$, bildet glänzende, bei 161° schmelzende Krystalle.

Phenole, $C_9H_{12}O$.

Normalpropylphenole, $C_6H_4<^{OH}_{CH_2CH_2CH_3}$. 1. $C_6H_4\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}$ (128) entsteht beim Schmelzen von o-Propylbenzolsulfonsäure mit Kali. Siedet bei 224·6—226·6° (corr.). Spec. Gew. = 1·0150 bei 0°, = 0·9370 bei 100°. Durch Einwirkung von Zinn- oder Aluminiumfolie auf Phenol und Allyljodid (129) entsteht ein bei 223—225° siedendes Propylphenol.

2. $C_6H_4\underset{1}{C_3H_7}\underset{3}{OH}$ durch Erhitzen von Isooxycuminsäure mit Salzsäure auf 190° dargestellt, bildet bei 26° schmelzende Krystalle. Siedet bei 228° (Hg im Dampf). Die Wasserlösung wird durch Fe_2Cl_6 schwach blau gefärbt.

3. $C_6H_4\underset{1}{C_3H_7}\underset{4}{OH}$ entsteht aus p-Propylbenzolsulfonsäure (128) und aus p-Amidopropylbenzol (130). Siedet bei 230—232·6° (corr.). Spec. Gew. = 1·0091 bei 0°, = 0·9324 bei 100°.

Methyläther, $C_9H_{11}OCH_3$, und Acetat, $C_9H_{11}OCOCH_3$, sind flüssig.

Isopropylphenole, $C_6H_4<^{OH}_{CH<^{CH_3}_{CH_3}}$. 1. $C_6H_4\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}$ (131, 132). Dasselbe entsteht aus o-Isopropylbenzolsulfonsäure und aus Cumidin. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei 15—16°. Siedet bei 212—212·5°. Spec. Gew. = 1·01243 bei 0°, = 0·98765 bei 100°. Die Wasserlösung wird durch Eisenchlorid erst violett, dann grün gefärbt.

Methyläther (132), $C_9H_{11}OCH_3$, Aethyläther (132), $C_9H_{11}OC_2H_5$, Acetat (132), $C_9H_{11}OCOCH_3$, Phosphat (132), $(C_9H_{11}O)_3PO$, sind Flüssigkeiten.

o-Isopropylphenoxyessigsäure (132), $C_9H_{11}OCH_2CO_2H$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, bei 130—131° schmelzenden Nadeln.

Bromisopropylphenol (132), $C_6H_3\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}\underset{5}{Br}$. Bei 47—49° schmelzende Nadeln.

Dibromisopropylphenol (132), $C_6H_2\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$. Nicht destillirbare Flüssigkeit.

Nitroisopropylphenol (132), $C_6H_3NO_2C_3H_7OH$. Beim Nitriren des Phenols in Eisessiglösung entstehen zwei Mononitroderivate, von denen das eine flüssig und mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während das andere nicht flüchtige, in kurzen, bei 86° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bromnitroisopropylphenol (132), $C_6H_2BrNO_2C_3H_7OH$. 1. $C_6H_2\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}$, durch Nitriren von Bromisopropylphenol dargestellt, bildet hellgelbe, bei 33° schmelzende Nadeln. 2. $C_6H_2\underset{1}{C_3H_7}\underset{2}{OH}\underset{3}{Br}\underset{5}{NO_2}$, durch Bromiren des festen Nitroderivates dargestellt, bildet perlmutterglänzende, bei 88° schmelzende Blätter.

2. $C_6H_4\underset{1}{C_3H_7}\underset{4}{OH}$, aus p-Isopropylbenzolsulfonsäure (133) und aus Cumo-

phenolcarbonsäure (134), $C_6H_3\underset{1}{COOH}\underset{3}{C_3H_7}\underset{6}{OH}$, dargestellt, schmilzt bei 61°. Siedet bei 228·2—229·2° (corr.).

Methyläther, $C_9H_{11}OCH_3$, Aethyläther, $C_9H_{11}OC_2H_5$, Acetat, $C_9H_{11}OCOCH_3$, sind flüssig.

Isopropylphenoxyessigsäure, $C_9H_{11}OCH_2CO_2H$. Schmilzt bei 81°.

p-Methyläthylphenol, $C_6H_3CH_3C_2H_5OH$, aus Methyläthylbenzolsulfonsäure dargestellt, siedet bei 215°.

Trimethylphenole, $C_6H_2CH_3CH_3CH_3OH$.

1. Hemellithenol (146), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{OH}$, aus Hemellitholsulfonsäure dargestellt, krystallisirt in langen, flachen, bei 81° schmelzenden Nadeln.

2. Cumenol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{OH}$. Dasselbe entsteht aus Cumidin (136), $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, und aus Pseudocumolsulfonsäure (135). Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Siedet bei 230—231° (i. D.)

Dibromcumenol (135, 136), $C_6Br_2(CH_3)_3OH$. Gelbliche, bei 152° schmelzende Nadeln.

3. Cumenol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$. Dasselbe entsteht beim Schmelzen der entsprechenden Pseudocumolsulfonsäure (137) mit Kali, und durch Behandlung von Amidopseudocumol (138) mit salpetriger Säure. Hellgelbe, feine Nadeln, welche bei 69° (137) resp. 73° (138) schmelzen. Siedet bei 240° (137) resp. 241° (138). Verbrennungswärme (11) = 1191·45 Cal. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxy-p-Xylylsäure, $C_6H_2\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\cdot\underset{4}{CH_3}\underset{5}{CH_3}$.

Methyläther (139, 140), $C_9H_{11}OCH_3$, Aethyläther (139), $C_9H_{11}OC_2H_5$, Isoamyläther (139), $C_9H_{11}OC_5H_{11}$, sind flüssig.

Bromcumenol (140), $C_6HBr(CH_3)_3OH$. Lange Nadeln, welche bei 32° resp. 35° schmelzen.

Dibromcumenol (137, 140), $C_6Br_2(CH_3)_3OH$. Bei 149° schmelzende Nadeln. Sein Methyläther (140) schmilzt bei 96°.

Nitrocumenol (138, 140), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$. Das Nitrat, $C_9H_{11}NO_2\cdot NO_3$, entsteht beim Eintragen des Phenols in die sechsfache Menge gut gekühlter rauchender Salpetersäure. Glänzende, rhombische Prismen, welche bei 84° unter Zersetzung schmelzen. Liefert beim Kochen mit Wasser, Alkohol etc. das Nitrocumenol, rothgelbe, bei 48° schmelzende Prismen. Methyläther (140) schmilzt bei 41—42°.

Dinitrocumenol (138, 140), $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3OH$. Gelbe, bei 112° schmelzende Krystalle.

Amidocumenol, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{CH_3}$. Durch Reduction von Nitrocumenol (138) und von Benzolazocumenol (141) dargestellt, bildet bei 166—167° resp. 164—165° schmelzende Nadeln. Diacetat (141) schmilzt bei 184—186°.

Thiocarbamidocumenol (236), $C_6H(CH_3)_3{<}{}^{O}_{N}{>}CSH$, entsteht neben Carbanilamidocumenol beim Erhitzen von Benzolazocumenol mit Schwefelkohlenstoff auf 180—200°. Farblose, bei 252—253° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz entsteht das bei 150—151° schmelzende Disulfid, $C_6H(CH_3)_3{<}{}^{O}_{N}{>}CS{-}CS{<}{}^{O}_{N}{>}C_6H(CH_3)_3$.

Carbanilamidocumenol (236), $C_6H(CH_3)_3{<}{}^{O}_{N}{>}CNHC_6H_5$. Farblose Nadeln oder Prismen, welche bei 145° schmelzen. Pikrat schmilzt bei 197—198°.

4. Mesitol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{CH_3}\underset{6}{OH}$. Siehe Mesitylen.

5. Xylocumenol (145), $C_6H_2(CH_3)_3OH$, aus Xylocumidin dargestellt, siedet bei 216—218°.

Phenole, $C_{10}H_{14}O$.

p-Isobutylphenol, $C_6H_4\underset{1}{C_4H_9}\underset{4}{OH}$, entsteht beim Erwärmen von 10 Thln. Phenol, 8 Thln. Isobutylalkohol (147) und 24 Thln. geschmolzenem Chlorzink auf 180°. Ist auch aus Amidoisobutylbenzol (148) dargestellt. Glänzende, bei 97·5—98° schmelzende Nadeln. Siedet bei 231° resp. 236—238°. Das mittelst Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorisobutylbenzol giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure (149).

Der Methyläther (148), $C_{10}H_{13}OCH_3$, Aethyläther (147), $C_{10}H_{13}OC_2H_5$, Acetat, (148), $C_{10}H_{13}OCOCH_3$, Phosphat (110), $(C_{10}H_{13}O)_3PO$, Silikat (15), $(C_{10}H_{13}O)_4Si$, sind flüssig.

Dinitroisobutylphenol, $C_6H_2(NO_2)_2C_4H_9OH$. Schwefelgelbe, bei 93° schmelzende Nadeln.

Diäthylphenol (150), $C_6H_3\underset{1}{C_2H_5}\underset{4}{C_2H_5}OH$, aus Diäthylbenzolsulfonsäure dargestellt, siedet unter 17 Millim. Druck bei 126—127°.

Cymophenol, Carvacrol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$. Dasselbe findet sich im ätherischen Oel von *satureja hortensis* (151) bis zu 30%, in Origanumölen (152) bis 80%, in geringer Menge im Oel von *Thymus serpyllum* (151). Dasselbe entsteht beim Schmelzen von Cymolsulfonsäure mit Kali, durch längeres Kochen von 5 Thln. Campher mit 1 Thl. Jod (153), durch Einwirkung von Chlorzink auf Bromcampher (155), $C_{10}H_{15}BrO$, und durch Erhitzen von Carvol oder Kümmelöl mit glasiger Phosphorsäure oder Kali (209).

Zur Darstellung dient Cymolsulfonsäure (156) oder Kümmelöl. 50 Grm. Carvol (157) und 50 Grm. Kümmelöl werden mit 12 Grm. glasiger Phosphorsäure 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit noch warm abgegossen und das filtrirte Oel fractionirt.

Farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 237° (im Dampf) siedet. Erstarrt bei 20° zu feinen Nädeln, schmilzt zwischen — 3° und 0°. Spec. Gew. = 0·98558 bei 15°. Verbrennungswärme (11) = 1354·82 Cal. Molecularrefraction etc. ist von Brühl bestimmt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Isooxycuminsäure gebildet. Durch Oxydation (159, 160) des Kaliumsalzes von Carvacrolschwefel- resp. Phosphorsäure mit Kaliumpermanganat wird p-Oxyisopropylsalicylsäure, $C_6H_2OH\begin{matrix}\diagup C_3H_6OH \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$, gebildet. Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht Cymol neben Thiocarvacrol.

Methyläther (161), $C_{10}H_{13}OCH_3$, Aethyläther (157), $C_{10}H_{13}OC_2H_5$, Acetat (161), $C_{10}H_{13}OCOCH_3$, Silicat (15), $(C_{10}H_{13}O)_4Si$, sind flüssig.

Phosphat (110, 151), $(C_{10}H_{13}O)_3PO$. Tafeln oder Prismen, welche bei 71·5—72° resp. 75° schmelzen.

Carvacroxylessigsäure (162), $C_{10}H_{13}OCH_2CO_2H$. Flache, bei 149° schmelzende Nadeln. Amid schmilzt bei 67—68°.

α-Carvacroxylpropionsäure (163), $CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_{10}H_{13} \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 74° schmelzende Prismen.

Bromcarvacrol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{Br}\underset{4}{C_3H_7}$, aus Bromcymidin dargestellt, ist flüssig.

Nitrocarvacrol (164), $C_{10}H_{12}NO_2OH$. Gelbliche, bei 77—78° schmelzende Nadeln.

Dinitrocarvacrol (221), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{C_3H_7}\underset{5}{NO_2}$. Gelbliche Nadeln, welche am Licht roth werden und bei 117° schmelzen.

Amidocarvacrol (164), $C_{10}H_{12}NH_2OH$. Schmilzt bei 304°. Sehr zersetzlich.

Bromamidocarvacrol (165), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{C_3H_7}Br\underset{5}{NH_2}$. Durch Reduction von Bromnitrosocarvacrol dargestellt, schmilzt bei 60—61°.

Carvol, $C_3H_7C\begin{matrix}\diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH - CO \diagup\end{matrix}CHCH_3$ (211, 212). Dasselbe findet sich neben Carven im Kümmelöl (213) (aus *Carum Carvi* dargestellt) und im ätherischen Dillöl (214) (aus *Anethum graveolens).* Vorkommen siehe FLÜCKINGER (215). Zur Darstellung wird Schwefelwasserstoffcarvol bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Kali behandelt. Oel, welches bei 224·5—225° siedet (209). Siedet unter 753·2 Millim. Druck bei 227—228°. Spec. Gew. (210) = 0·7866 bei 228/4°. Verbrennungswärme (11) = 1374·75 Cal. Molecularrefraction ist von BRÜHL (212) bestimmt.

Geht beim Destilliren über festem Kali oder glasiger Phosphorsäure in Carvacrol über. Mit Phosphortrisulfid entsteht Cymol, mit Pentasulfid Thiocarvacrol. Wird es über erhitzten Zinkstaub geleitet, so entstehen Cymol und ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$ (216). Beim Einleiten von Salzsäure in Acetessigester und Carvol entsteht eine bei 146° schmelzende Verbindung (211), $C_{16}H_{25}ClO_4$ (218). Giebt mit Hydroxylamin das bei 71° schmelzende Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$ (217).

Chlorwasserstoffcarvol (218), $C_{10}H_{14}O\cdot HCl$. Durch Einleiten von Salzsäure in Carvol dargestellt, ist ein nicht destillirbares Oel. Dasselbe giebt mit Hydroxylamin Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{15}Cl = NOH$, bei 132° schmelzende Tafeln, mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl = N_2HC_6H_5$, bei 137° schmelzende Prismen.

Bromwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O\cdot HBr$, analog der Chlorverbindung dargestellt, ist ein dunkles, unter Zersetzung siedendes Oel. Giebt mit Kali Carvol. Giebt mit Hydroxylamin das mit dem Carvoxim isomere Isocarvoxim, bei 142—143° schmelzende Nadeln. Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung $C_{10}H_{15}Br = N_2HC_6H_5$, bei 119° schmelzende Nadeln.

Schwefelwasserstoffcarvol, $(C_{10}H_{14}O)_2H_2S$, entsteht durch successive Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf die Alkohollösung von dem oberhalb 190° siedendem Theil des Kümmelöls. Lange Nadeln. Wird durch Kali zersetzt.

Carveol (219). $C_{10}H_{15}\cdot OH$, entsteht durch Behandlung von Carvol mit Alkohol und Natrium. Bei 218—220° siedendes Oel. Giebt mit Phenylcarbimid eine krystallinische Verbindung, $C_{10}H_{15}CO_2NHC_6H_5$.

Thymol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_2CH_2CH_3}$. Dasselbe findet sich im Thymianöl (166) (von *Thymus vulgaris*) neben Cymol (167) und Thymen, im Oel von *Thymus Serpyllum* (151) neben Carvacrol, im Oel von *Ptychotis ajowan* (168) und von *Monarda punctata* (170). Es entsteht durch Behandlung von Amidocymol (171) mit salpetriger Säure.

Zur Darstellung wird Thymianöl mit Natronlauge geschüttelt, die Lauge von den ungelösten Kohlenwasserstoffen getrennt, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

Farblose, monokline oder hexagonale Prismen (173), welche bei 51·5° schmelzen (172). Siedet bei 222° (169) resp. 230° (167), 231° (223). Spec. Gew. = 1·069 (174) oder = 1·032 (175) (im gewöhnlichen Zustande); = 0·9499 (176) oder = 0·9941 (223) bei 0° (flüssig). Erstarrungswärme bei 17° = — 3·77 Cal. Verbrennungswärme (flüssig) (172) = 1353·75 Cal. Brechungsvermögen ist von NASINI und BERNHEIMER (177) bestimmt. Thymol riecht nach Thymian. Es ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich. Löslich in ungefähr 333 Thln. Wasser. Zur Erkennung versetzt man die wässerige Lösung zuerst mit ½ Vol. Eisessig, dann mit 1 Vol. Vitriolöl und erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich roth; es ist

jedoch die Abwesenheit von Substanzen nöthig, welche von concentrirter Schwefelsäure zersetzt oder gefärbt werden. Reactionen des Thymols siehe HIRSCHSOHN (FRES. Zeitschr. 22, pag. 574).

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt das Thymol in m-Kresol und Propylen. Schwefelphosphor bildet Cymol. Mit Phosphorpentachlorid oder Phosphortribromid entstehen Chlor- resp. Bromcymol (208). Durch Braunstein und Schwefelsäure wird es zu Thymochinon, durch Eisenoxydsalze zu Dithymol oxydirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali (178) entstehen Oxybenzoësäure, Oxyterephtalsäure, $C_6H_3OH(CO_2H)_2$, Thymooxycuminsäure, $C_6H_3OHC_3H_7CO_2H$, und eine zweibasische Säure, $C_{10}H_{10}O_5$. Thymooxycuminsäure (159) entsteht auch beim Behandeln von Thymolschwefel- resp. Thymolphosphorsäure mit Kaliumpermanganat. Beim Erhitzen mit Chlorjod wird CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol gebildet.

Salze des Thymols sind unbeständig. Das Aluminiumsalz, $(C_{10}H_{13}O)_3Al$, giebt bei der trocknen Destillation neben Propylen und m-Kresol, Kresyläther und die Verbindung $C_{14}H_{15}O$.

Methyläther, $C_{10}H_{13}OCH_3$. Siedepunkt wird zu 205° (180), 216·7° (179), 216·2 (223) angegeben. Spec. Gew. = 0·954 bei 0°, = 0·941 bei 18°.

Aethyläther (181, 223), $C_{10}H_{13}OC_2H_5$. Siedet bei 261·9°. Spec. Gew. = 0·9334 bei 0°. Zerfällt bei 300—400° in Thymol und Aethylen. Propyl-, Butyl-, Octyl-, Heptyläther (223) sind flüssig.

Aethylenäther (179), $(C_{10}H_{13}O)_2C_2H_4$. Bei 99° schmelzende Tafeln.

Thymolphosphorsäure (182), $C_{10}H_{13}OPO(OH)_2$, entsteht aus dem Chlorid und Wasser. Oel. Chlorid, $C_{10}H_{13}OPOCl_2$. Siedet unter 300 Millim. Druck bei 246—249°.

Dithymylphosphorsäure (110, 182), $(C_{10}H_{13}O)_2POOH$, aus dem Chlorid oder Trithymylphosphat dargestellt, bildet gut krystallisirende Salze. Chlorid, $(C_{10}H_{13}O)_2POCl$, siedet unter 320 Millim. Druck bei 330—340°.

Trithymylphosphat (180), $(C_{10}H_{13}O)_3PO$. Bei 59° schmelzende Prismen.

Silicat (15), $(C_{10}H_{13}O)_4Si$. Lange, bei 47—48° schmelzende Prismen. Siedet unter 69·5 Millim. Druck bei 340—345°.

Acetat (179), $C_{10}H_{13}OCOCH_3$. Siedet unter 757·4 Millim. Druck bei 244·7°. Spec. Gew. = 1·009 bei 0°.

Carbonat (183), $(C_{10}H_{13}O)_2CO$. Lange, bei 48° schmelzende Prismen. Schmilzt nach BENDER bei 60°.

Aethylcarbonat (183, 184), $(C_{10}H_{13}O)COOC_2H_5$. Wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, welche bei 259—262° siedet.

Carbamat (183), $C_{10}H_{13}OCONH_2$. Bei 131° schmelzende Nadeln.

Thymoxylessigsäure (185), $C_{10}H_{13}OCH_2CO_2H$. Lange, bei 148° schmelzende Nadeln. Nicht unzersetzt destillirbar. Amid (162), $C_{10}H_{13}OCH_2CONH_2$, schmilzt bei 96—97°.

α-Thymoxylpropionsäure (163), $C_{10}H_{13}OCH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$. Bei 48° schmelzende Nadeln.

Trichlorthymol (167), $C_6Cl_3CH_3C_3H_7OH$. Durch Einleiten von Chlor in Thymol dargestellt, krystallisirt in schiefrhombischen, bei 61° schmelzenden Prismen. Zersetzt sich gegen 180°. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht eine isomere, bei 45° schmelzende Modification, welche bei 250° ohne Zersetzung destillirt.

Pentachlorthymol (167), $C_{10}H_9Cl_5O$. Bei 98° schmelzende Krystalle. Zerfällt bei 200° in Salzsäure, Propylen und Trichlorkresol.

Bromthymol (186), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{Br}$, aus dem Benzoylderivat mit Kali dargestellt, bildet bei 55—56° schmelzende Tafeln.

Acetat und Methyläther sind flüssig.

Jodthymol (22), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{J}$. Bei 69° schmelzende Tafeln.

Aethyläther, bei 52° schmelzende Tafeln. Acetat, bei 71° schmelzende Nadeln. Pikryläther schmilzt bei 155°.

Nitrothymol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}$, entsteht beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Thymolsulfonsäure (198) mit verdünnter Salpetersäure auf 50° und durch Oxydation von Nitrosothymol (199) mit Ferridcyankalium. Sehr dünne, farblose, bläulich fluorescirende Nadeln, welche bei 140° schmelzen.

Dinitrothymol, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Thymolsulfonsäure (167, 220) auf Nitrosothymol (199) und auf Bromthymol (200) in letzterem Falle als Nebenprodukt neben Bromnitrothymol. Nadelförmige Prismen, welche bei 55° schmelzen.

Liefert gut krystallisirende Salze (198).

Aethyläther (200, 201), $C_6H(NO_2)_2CH_3C_3H_7OC_2H_5$. Bei 52—53° schmelzende Tafeln. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Dinitroamidocymol (Schmp. 113—115°).

Trinitrothymol, $C_6(NO_2)_3CH_3C_3H_7OH$. Citronengelbe, bei 111° schmelzende Nadeln.

Methyläther schmilzt bei 92°.

Bromnitrothymol (200), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Nitrothymol und von Salpetersäure auf Bromthymol. Gelbe Prismen, welche bei 107—108° schmelzen.

Amidothymol, $C_6H_2NH_2CH_3C_3H_7OH$, entsteht durch Reduction von Nitrosothymol (199). Unbeständiger Körper, welcher mit Brom quantitativ Thymochinon (202) liefert.

Chloramidothymol, $C_6HNH_2ClCH_3C_3H_7OH$, entsteht neben gechlortem Thymochinon bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Thymochinonchlorimid (202), $C_{10}H_{12}NClO$ und beim Stehen von Nitrosothymol (203) mit concentrirter Salzsäure.

Nadeln oder Blättchen, welche bei 100·5° (102) resp. 102—103° (103) schmelzen.

Bromamidothymol, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von Bromnitrosothymol (204), von Bromnitrothymol (200) und durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Thymochinonchlorimid. Gelbe, bei 94—95° schmelzende Blättchen. Geht durch Oxydationsmittel in Bromthymochinon (Schmp. 47 bis 48°) über.

Acetat (200) schmilzt bei 136—137°.

Jodamidothymol (205), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{J}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{NH_2}$. Das Zinndoppelsalz entsteht bei der Reduction von Jodnitrosothymol mit Zinnchlorür. Base und salzsaures Salz oxydiren sich leicht.

m-Isocymophenol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{C_3H_7}\underset{6}{OH}$, entsteht durch Schmelzen von m-Isocymolsulfonsäure (206) mit Kali. Stark lichtbrechende, bei 231° siedende Flüssigkeit. Bleibt bei —25° flüssig. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Cumolphenolcarbonsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{2}{OH}\underset{5}{C_3H_7}$ und α-Oxyisophtalsäure, $C_6H_3\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{CO_2H}\underset{6}{OH}$.

Methyläther (207) und Aethyläther sind flüssig.

Tribromisocymophenol (207), $C_6Br_3CH_3C_3H_7OH$. Goldglänzende Blättchen, welche sich bei 215° bräunen und bei 221—222° unter Zersetzung schmelzen.

Propyl-m-kresol (187), $C_6H_3CH_3C_3H_7OH$, entsteht neben seinem Pro-

pyläther durch 8—10stündiges Erhitzen von 10 Grm. m-Kresol, 7 Grm. Propylalkohol und 25 Grm. Chlormagnesium auf 200—210°. Fast farbloses Oel, welches unter 734 Millim. Druck bei 230—232° siedet.

Methyläther, Propyläther und Acetat sind flüssig.

Isopropyl-m-Kresol (188), $C_6H_3CH_3C_3H_7OH$, analog dem vorigen aus Isopropylalkohol dargestellt, siedet unter 740 Millim. Druck bei 237·7°. Es entsteht neben seinem Propyläther und Diisopropyl-m-Kresol.

Methyl- und Aethyläther sind flüssig.

Isopropylkresol (189), $C_6H_3CH_3C_3H_7OH$, entsteht beim Schmelzen von m-Methylpropylbenzolsulfonsäure mit Kali. Siedet unter 758 Millim. Druck bei 227·5—229·5°. Spec. Gew. = 1·00122 bei 0°.

Aethyläther siedet bei 227·5—229·5°.

Aethylparoxylenol (222), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{C_2H_5}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}$, durch Schmelzen von Aethylxylolsulfonsäure mit Kali dargestellt, schmilzt bei 37°. Siedet bei 240°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxyisoxylylsäure, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{COOH}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}$ (Schmp. 140—142°).

Durenol (190), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{6}{CH_3}$, aus Durolsulfonsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei 117° schmelzenden Prismen. Siedet bei 249—250° (im Dampf). Mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Bromdurenol, $C_{10}H_{12}BrOH$. Bei 118° schmelzende Prismen. Nitrodurenol, $C_{10}H_{12}NO_2OH$. Schmilzt bei 130°.

Isodurenol, $C_6H(CH_3)_4OH$, aus Isodurolsulfonsäure dargestellt, ist eine grosskrystallinische, farblose Masse, welche bei 108° schmilzt.

Tetramethylphenol (191), $C_6H(CH_3)_4OH$, aus Amidotetramethylbenzol dargestellt, bildet weisse, bei 80—81° schmelzende Krystalle.

Prehnitenol, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{CH_3}OH$, aus Prehnitolsulfonsäure dargestellt, krystallisirt in langen, seideglänzenden, bei 86—87° schmelzenden Nadeln. Siedet bei 266° (im Dampf). (Ber. 21, pag. 905.)

Bromprehnitenol, $C_6Br(CH_3)_4OH$. Bei 51° schmelzende Nadeln. Acetat, $C_{10}H_{13}OCOCH_3$. Bei 56—57° schmelzende Prismen.

Phenole, $C_{11}H_{16}O$.

p-Isoamylphenol, $C_6H_4C_5H_{11}OH$, entsteht durch Erhitzen von Isoamylalkohol (192), Phenol und Chlorzink auf 180° oder durch Behandlung von Amidoisoamylbenzol (193) mit salpetriger Säure. Lange, bei 92·5—93° schmelzende Nadeln. Siedepunkt wird zu 255° (110) und 248—250° (193) angegeben.

Methyläther, Aethyläther, Phosphat (110), $(C_{11}H_{15}O)_3PO$, Silicat (15), $(C_{11}H_{15}O)_4Si$, sind flüssig.

Isobutyl-o-Kresol (194), $C_6H_3CH_3C_4H_9OH$, aus Isobutyl-o-toluidin dargestellt, siedet bei 235—237°.

Pentamethylphenol (195), $C_6(CH_3)_5OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsaures Amidopentamethylbenzol. Feine, bei 125° schmelzende Nadeln. Siedet bei 267°.

Methyläther, $C_{11}H_{15}OCH_3$. Bei 63—64° schmelzende Nadeln.

Phenole, $C_{13}H_{20}O$.

Dipropyl-m-Kresol (188), $C_6H_2CH_3(C_3H_7)_2OH$, entsteht beim Erhitzen von m-Kresol mit Propylalkohol und Chlormagnesium.

Acetat siedet bei 255—260°.

Diisopropyl-m-Kresol (188), $C_6H_2CH_3(C_3H_7)_2OH$, analog dem vorigen aus Isopropylalkohol dargestellt, siedet bei 251°.

Methyläther und Acetat sind flüssig.

p-Hexadecylphenol (196, 197), $C_6H_4C_{16}H_{33}OH$, entsteht beim Erhitzen von Hexadecylbenzolsulfonsäure mit Kali auf 250°. Geruchlose, bei 77° schmelzende Krystalle. Siedet unter 16 Millim. Druck bei 260—261°.

Der Aethyläther bildet seideglänzende, bei 43—44° schmelzende Blättchen. Giebt bei der Oxydation p-Aethoxybenzoësäure.

p-Methylhexadecylphenol (197), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{4}{C_{16}H_{33}}OH$, aus Methylhexadecylbenzolsultonsäure dargestellt, schmilzt bei 62° und siedet unter 15 Millim. Druck bei 267—268°.

Aethyläther schmilzt bei 26·5—27°.

Octadecylphenol (196), $C_6H_4C_{18}H_{37}OH$, aus Octadecylbenzolsulfonsäure dargestellt, krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 84° schmelzen. Siedet unter 16 Millim. Druck bei 277°.

Phenole, $C_nH_{2n-8}O$.

1. o-Vinylphenol. Der Methyläther (229), $C_6H_4C_2H_3OCH_3$ entsteht beim Behandeln von Jodwasserstoff-o-Methoxyphenylacrylsäure, $CH_3OC_6H_4C_2H_3JCOOH$, mit Sodalösung. Siedet bei 195—200°. Spec. Gew. = 1·0095 bei 15°, = 1·000 bei 30°. Wird beim Erhitzen auf 150° in eine glasartige Masse umgewandelt.

Dibrom-o-vinylphenolmethyläther (230), $C_6H_3BrC_2H_2BrOCH_3$. Zähes Oel aus Tribrommelilotmethyläthersäure dargestellt.

p-Vinylphenol (229). Methyläther, $C_6H_4C_2H_3OCH_3$, entsteht aus Jodwasserstoff-p-Methoxyphenylacrylsäure und Soda. Siedet bei 204—205°. Spec. Gew. = 1·0029 bei 15°, = 0·9956 bei 30°.

Bromvinylmethyläther (231), $C_6H_4C_2H_2BrOCH_3$, aus Dibrommethylparacumarsäuremethyläther, $C_6H_4\begin{cases}CHBrCHBrCO_2C_2H_5\\OCH_3\end{cases}$, und Kalilauge dargestellt, bildet bei 54·5° schmelzende Blättchen. Wird mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt.

Phenole, C_9H_9OH.

o-Allylphenol, $C_6H_4\underset{1}{C_3H_5}\underset{2}{OH}$. Methyläther, aus der Säure $C_6H_4\begin{cases}C_3H_5JCO_2H\\OCH_3\end{cases}$ mit Soda dargestellt, siedet bei 222—223°. Spec. Gew. = 0·9972 bei 15°, = 0·9884 bei 30°.

p-Allylphenol (230), $C_6H_4\underset{1}{C_3H_5}\underset{4}{OH}$. Methyläther analog der vorigen aus der entsprechenden Parasäure dargestellt, siedet bei 232°. Spec. Gew. = 0·9852 bei 30°.

Chavicol (232, 233), $C_6H_4\underset{1}{CH_2—CH=CH_2}\underset{4}{OH}$, vielleicht identisch mit dem vorigen, findet sich im Betelöl. Farbloses, bei 237° siedendes Oel, welches bei — 25° nicht fest wird. Spec. Gew. = 1·041 bei 13°, = 1·034 bei 22°.

Methyläther, $C_6H_4C_3H_5OCH_3$. Siedet bei 226°. Spec. Gew. = 1·033 bei 18°, = 0·967 bei 26°. Giebt bei der Oxydation Anissäure. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Anethol, $C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CH_3\\OCH_3\end{cases}$, über.

Aethyläther, $C_6H_4C_3H_5OC_2H_5$. Siedet bei 232°. Spec. Gew. = 0·961 bei 12°, = 0·955 bei 19°.

Anol, $C_6H_4\begin{cases}CH=CH-CH_3\\OH\end{cases}$, und Abkömmlinge s. Anisverbindungen.

Phenole, $C_{10}H_{11}OH$.

o-Butenylphenol. Der Methyläther (229), $C_6H_4C_4H_7OCH_3$, entsteht

aus der Säure $C_6H_4OCH_3C_4H_7JCO_2H$ und Soda. Siedet bei 232—234°. Spec. Gew. = 0·9740 bei 30°.

p-Butenylphenol. Der Methyläther analog der o-Verbindung dargestellt, bildet bei 17° schmelzende Krystalle. Siedet bei 242—245°. Spec. Gew. = 0·9733 bei 30°.

o-Isobutenylphenol (234), $C_6H_4C_4H_7OH$, durch Erhitzen von Salicylaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat auf 150° dargestellt, siedet bei 223—225°. Spec. Gew. = 1·0171.

p-Isobutenylphenol (234), analog dem vorigen aus p-Oxybenzaldehyd dargestellt, siedet bei 230—235°. Erstarrt im Kältegemisch.

Methyläther schmilzt bei 8·5—9°. Siedet bei 236—237°.

Phenol, $C_nH_{2n-10}O$.

p-Bromacetylenphenol. Der Methyläther (231), $C_6H_3Br\begin{smallmatrix}\diagup C{\equiv}CH(1)\\ \diagdown OCH_3\ (4)\end{smallmatrix}$, entsteht beim Erwärmen von Tribrommethylparacumarsäure, $C_6H_3Br\begin{smallmatrix}\diagup CHBrCHBrCOOH\\ \diagdown OCH_3\end{smallmatrix}$, mit Kalilauge. Bei 75° schmelzende Krystallblättchen. Giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen grünlich gelben Niederschlag.

Zweiatomige Phenole.*)

o-Dioxybenzol, Brenzcatechin, $C_6H_4\underset{1}{OH}\underset{2}{OH}$. Dasselbe findet sich im Pferdeharn und Menschenharn (13). Nach dem Genuss (14) von Benzol, Phenol und phenolsulfonsaurem Kali wird es reichlicher im Harn abgeschieden. Es findet sich in den Blättern von *Ampelopsis hederacea* (34), in verschiedenen Kinosorten (35) und im Rohrzucker (53). Das Brenzcatechin entsteht beim Schmelzen von o-Phenolsulfonsäure (16, 17) und von o-Jodphenol (15) mit Kali; neben Resorcin beim Schmelzen von o-Chlor- (19) und o-Bromphenol (18) mit Kali. Phenol wird durch Wasserstoffsuperoxyd (36) zu Brenzcatechin (Hauptprodukt), Hydrochinon und Chinon oxydirt; durch schmelzendes Natron entsteht es aus dem Phenol (37) neben Phloroglucin und Resorcin. Aus Benzoësäure (38) entsteht es ebenfalls beim Schmelzen mit Kali. Es bildet sich bei der Destillation von Protocatechusäure (39), $C_6H_3(OH)_2COOH$, und beim Erhitzen von Piperonylsäure (40) mit

*) 1) HERZIG u. ZEISEL, Ber. 22 (R.), pag. 405. 2) CAHOURS, Bull. soc. chim. 29, pag. 270. 3) TIEMANN u. KOPPE, Ber. 14, pag. 2015. 4) NACHBAUR, Ann. 107, pag. 246. 5) BENDER, Ber. 13, pag. 697. 6) WALLACH, Ann. 226, pag. 84. 7) SNAPE, Ber. 18, pag. 2429. 8) ZINKE, Ber. 20, pag. 1776. 9) ZINKE u. KÜSTER, Ber. 22, pag. 486. 10) MATSMOTO, Ber. 11, pag. 137. 11) STENHOUSE, Ann. 177, pag. 197. 12) BAUMANN, Ber. 9, pag. 58. 13) Ders., Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, pag. 244. 14) NENCKI u. GIAKOSA, Zeitschr. physiol. Chem. 4, pag. 335; SCHMIEDEBERG, ibid. 6, pag. 189; BAUMANN u. PREUSSE, ibid. 3, pag. 157. 15) NÖLTING u. STRICKER, Ber. 20, pag. 3019. 16) KEKULÉ, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 643. 17) DEGENER, Journ. pr. Chem. 20, pag. 306 u. f. 18) FITTIG und MAGER, Ber. 8, pag. 364. 19) NÖLTING, Ber. 9, pag. 1794. 20) WESELSKY und BENEDIKT, W. Mon. 3, pag. 386 u. f. 21) BENEDIKT, Ber. 11, pag. 362. 22) MERCK, Ann. 108, pag. 61. 23) TIEMANN und MATSMOTO, Ber. 9, pag. 939; 11, pag. 131. 24) HESSE und JOBST, Ann. 199, pag 73. 25) HERZIG, W. Mon. 3, pag. 825. 26) Ders., ibid. 3, pag. 822. 27) MERCK, Ann. 108, pag. 61. 28) MASTMOTO, Ber. 11, pag. 131. 29) HLASIWETZ, Ann. 106, pag. 362 u. f. 30) GORUP, Ann. 147, pag. 248. 31) MICHAEL, Am. Journ. 6, pag. 339; Ber. 18 (R.), pag. 118. 32) MERCK, Ann. 108, pag. 60. 33) KOEHLE, Ann. 159, pag. 243. 33a) MARASSE, Ann. 152, pag. 64 u. f. 34) GORUP, Ber. 4, pag. 905. 35) FLÜCKIGER, Ber. 5, pag. 1. 36) MARTINON, Ber. 18 (R.), pag. 379. 37) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 419. 38) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 134, pag. 282. 39) STRECKER,

Wasser auf 210°. Wird Benzolhexachlorid (41) oder Bromid mit 50 Thln. Wasser auf 200° erhitzt, so entstehen Brenzcatechin, Trichlorphenol und Chlorphenol oder die entsprechenden Bromderivate. Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation von Moringerbsäure (42), Catechin (43) und von grün erzeugenden Tanninen (44), beim Schmelzen von Guajakharz (45) mit Kali, beim Erhitzen von Kohlehydraten (46) mit Wasser auf 200—240° und bei der trocknen Destillation des Holzes (52).

Zur Darstellung wird o-Phenolsulfonsäure (17) oder o-Jodphenol mit Kali geschmolzen, oder man leitet in den bei 200—205° siedenden Theil des rheinischen Buchenholzkreosots (47), welcher auf 195—200° erhitzt ist, trockene Jodwasserstoffsäure, fractionirt das Product und krystallisirt das bei 220—250° übergehende aus Benzol.

Das Brenzcatechin krystallisirt in breiten Blättern oder prismatischen Nadeln, welche bei 104° schmelzen und dem rhombischen System (48) angehören. Siedet bei 240—245°, Spec. Gew. = 1·344 (49). Verbrennungswärme (50) für 1 Grm. = 6·075. Die Neutralisationswärme durch Natronhydrat ist = 8·267 Cal., und kleiner als diejenige des Resorcins und Hydrochinons. Lösungswärme in Wasser = — 2·92 Cal. Wärmewirkung durch Bromwasser ist von BERTHELOT und WERNER (51) bestimmt. Brenzcatechin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Toluol (40), leicht in kaltem Benzol, wodurch es sich vom Hydrochinon unterscheidet. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid (54) (4 Thle. auf 100 Thle. Wasser) smaragdgrün gefärbt, die Farbe wird auf Zusatz von Sodalösung violettroth. Bleizucker erzeugt einen weissen Niederschlag, $C_6H_4O_2Pb$. (Unterschied von Hydrochinon), welcher auch zur quantitativen Bestimmung (17) des Brenzcatechins benutzt werden kann. Die wässerige Lösung reducirt edle Metalle und scheidet aus FEHLING'scher Lösung (53) Kupferoxydul ab. Durch Salpetersäure wird es zu Oxalsäure, durch salpetrige Säure in ätherischer Lösung zu Carboxytartronsäure, $C_4H_6O_8$, oxydirt. Chlor liefert als Endproduct Hexachlordiketohexen (55), $C_6Cl_6O_2$. Mit Aethylendiamin entsteht Aethylen-o-phenylendiamin (56), $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>C_2H_4$, mit o-Amidophenol Phenazoxin, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}>C_6H_4$, mit o-Phenylendiamin Phenazin (57), $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_4$.

Methyläther, Guajakol, $C_6H_4OCH_3OH$, findet sich im Buchenholztheer, welches auch zur Darstellung (29) dient. Es entsteht durch Erhitzen von

Ann. 118, pag. 285. 40) FITTIG und REMSEN, Ber. 159, pag. 143 u. f. 41) MEUNIER, Ann. Chim. (6) 10, pag. 266; Ber. 18 (R.), pag. 500. 42) WAGNER, Ann. 76, pag. 351; 80, pag. 316. 43) ZWENGER, Ann. 37, pag. 327. 44) WATTS, Ber. 10, pag. 1764. 45) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 130, pag. 352. 46) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 15. 47) BAEYER, Ber. 8, pag. 153. 48) GROTH, Ber. 3, pag. 450. 49) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 563. 50) STOHMANN, Journ. pr. Chem. 31, pag. 304. 51) BERTHELOT u. WERNER, Bull. 43, pag. 543 u. f. 52) PETTENKOFER, Jahresb. 1854, pag. 651; BUCHNER, Ann. 96, pag. 188. 53) LIPPMANN, Ber. 20, pag. 3298. 54) ERBSTEIN und MÜLLER, FRES. Zeitschr. 15, pag. 465. 55) ZINKE und KÜSTER, Ber. 21, pag. 2723. 56) MERZ und RIS, Ber. 20, pag. 1190. 57) RIS, Ber. 19, pag. 2206. 58) HABERMANN, Ber. 10, pag. 868. 59) TIEMANN und PARISIUS, Ber. 13, pag. 2362. 60) WALLACH und WÜSTEN, Ber. 16, pag. 151. 61) OECHSNER, Ber. 13, pag. 1991. 62) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. pr. Chem. 35, pag. 27. 63) SCHIFF, Ber. 19, pag. 562. 64) PUKALL, Ber. 20, pag. 1136 u. ff. 65) KARIOF, Ber. 13, pag. 1677. 66) SPITZ, Ber. 17 (R.), pag. 485. 67) COSTA, Ber. 22 (R.). pag. 738. 68) MICHAEL, Ber. 19, pag. 846. 69) BARTH u. WEIDEL, Ber. 10, pag. 1464. 70) HAZURA und JULIUS, W. Mon. 5, pag. 191. 71) ANNAHEIM, Ber. 10, pag. 975. 72) BÖTTINGER, Ber. 9, pag. 182. 73) BARTH, Ber. 9, pag. 308. 74) TYPKE, Ber. 16, pag. 551. 75) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. 23, pag. 149. 76) BIRNBAUM u. LURIE, Ber. 14, pag. 1753. 77) WALLACH, Ann. 226, pag. 84. 78) SNAPE, Ber. 18, pag. 2429.

gleichen Molekülen Brenzcatechin (30), Aetzkali und methylschwefelsaurem Kalium. Aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 200° siedet. Spec. Gew. = 1·1171 bei 13°. Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und beim Schmelzen mit Kali wieder in Brenzcatechin umgewandelt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol (33 a). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid (30) eine smaragdgrüne Färbung. Salze sind sehr unbeständig. Mit Acetochlorhydrose, $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4$, erzeugt das Kaliumsalz ein bei 156·5—157° schmelzendes Glycosid (31), $C_6H_4(OCH\ )O\cdot C_6H_{11}O_5$, welches durch Säuren und Alkalien in Guajakol und Glycose zerlegt wird.

Guajacolacetat (3), $C_6H_4OCH_3OCOCH_3$, siedet bei 235—240°.

Brenzcatechindimethyläther (32, 33, 33a), $C_6H_4(OCH_3)_2$. Flüssigkeit, welche bei + 15° erstarrt. Siedet bei 205—206°. Spec. Gew. = 1·086 bei 15°.

Diäthyläther (1), $C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Schmilzt bei 43—44°.

Methylpropyläther (2), $C_6H_4OCH_3OC_3H_7$. Siedet bei 240—245°.

Diacetat (4), $C_6H_4(OCOCH_3)_2$. Nadeln.

Carbonat (5), $C_6H_4<\substack{O\\O}>CO$. Lange bei 118° (5) schmelzende Nadeln. Siedet (6) bei 225—230°.

Phenylcarbamat (7), $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$. Bei 165° schmelzende Nadeln.

Tetrachlorbrenzcatechin (8), $C_6Cl_4(OH)_2$. Durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung von Brenzcatechin und durch Reduction von Hexachlordiketohexen (294) dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättern, welche an der Luft verwittern und bei 194—195° schmelzen. Wird durch Salpetersäure zu Tetrachlor-o-benzochinon (294), $C_6Cl_4O_2$, bei 129—130° schmelzende Nadeln oxydirt. Dasselbe geht durch Aufnahme von Chlor in Hexachlordiketohexen (9), $C_6Cl_6O_2$, über.

Diacetat (294), $C_6Cl_4(OCOCH_3)_2$, schmilzt bei 190°.

Dibrombrenzcatechin. Der Dimethyläther, $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$, entsteht beim Bromiren von Dimethylbrenzcatechin (3, 32). Farblose, bei 92—93° schmelzende Prismen. Durch Einwirkung von Brom auf Dimethylprotocatechusäure (10) entsteht ein bei 83—84° schmelzender Dimethyläther.

Tribrombrenzcatechin (3), der Monomethyläther, $C_6HBr_3OCH_3OH$, bildet bei 102° schmelzende Nadeln.

79) Traube, Ber. 22, pag. 1579. 80) Birnbaum u. Lurie, Ber. 13, pag. 1619. 81) Causse, Ber. 20 (R.), pag. 326; Bull. 47, pag. 88. 82) Michael u. Comey, Ber. 17 (R.), pag. 21. 83) Reinhard, Journ. pr. Chem. 17, pag. 322 u. f. 84) Hönig, Ber. 11, pag. 1039. 85) Claassen, Ber. 11, pag. 1438. 86) Stenhouse, Ann. 163, pag. 182. 87) Liebermann u. Dittler, ibid. 169, pag. 265. 88) Baeyer, Ann. 183, pag. 57. 89) Hofmann, Ber. 8, pag. 64. 90) Zehenter, W. Mon. 2, pag. 478. 91) Ders., W. Mon. 8, pag. 293; Ber. 20 (R.), pag. 560. 92) Gabriel, Ber. 12, pag. 1640. 93) Benedikt, W. Mon. 4, pag. 225. 94) Typke, Ber. 10, pag. 1570. 95) Benedikt, W. Mon. 1, pag. 366 96) Liebermann u. Dittler, Ann. 169, pag. 256. 97) Stenhouse, Ann. 171, pag. 311. 98) Degener, Journ. pr. Chem. 20, pag. 324. 99) Michael u. Norton, Ber. 9, pag. 1752. 100) Messinger u. Vortmann, Ber. 22, pag. 2320. 101) Weselsky u. Benedikt, W. Mon. 1, pag. 886 u. f.; Ber. 14, pag. 530. 102) Hazura u. Julius, W. Mon. 5, pag. 188; Ber. 17 (R.), pag. 28. 103) Errera, Gaz. Chim. 15, pag. 261; Ber. 18 (R.), pag. 663. 104) Benedikt u. Hübel, W. Mon. 2, pag. 323; Ber. 14, pag. 1714. 105) v. Kostanecki, Ber. 20, pag. 3133. 106) Lippmann u. Fleissner, W. Mon. 6, pag. 814. 107) Dies., ibid. 7, pag. 98. 108) v. Kostanecki, Ber. 21, pag. 3114. 109) v. Kostanecki u. Feinstein, Ber. 21, pag. 3119. 110) Merz u. Zetter, Ber. 12, pag. 681, 2037. 111) Bantlin, Ber. 11, pag. 2101. 112) Henriques, Ann. 215, pag. 335 u. f. 113) Stenhouse, Jahresb. 1871, pag. 477. 114) Stenhouse, Ann. 141, pag. 224. 115) Böttger und Will,

Tetrabrombrenzcatechin (8), $C_6Br_4(OH)_2$. Farblose Prismen, welche an der Luft verwittern und bei 192—193° schmelzen. Geht durch Oxydation in Tetrabrom-o-benzochinon (8, 11), $C_6Br_4O_2$ über. Dunkelrothe, metallglänzende Blätter, welche bei 150—151° schmelzen.

Nitrobrenzcatechine, $C_6H_3NO_2(OH)_2$. 1. Flüchtiges Nitrobrenzcatechin (20). Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Brenzcatechin mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Nitrobrenzcatechine, von denen das eine bei der Destillation mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Dasselbe krystallisirt in langen, weichen Nadeln, welche bei 86° schmelzen. In Wasser ziemlich leicht löslich. Mit Alkalien entstehen purpurrothe Lösungen, deren Farbe allmählich in braun übergeht. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure und Kohlensäure.

2. Nichtflüchtiges Nitrobrenzcatechin (20, 21). Lange, gelbliche Nadeln, welche bei 168° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslich. In Alkalien purpurroth löslich.

Nitrobrenzcatechindimethyläther, Nitroveratrol, $C_6H_3NO_2(OCH_3)_2$, entsteht beim Nitriren von Brenzcatechindimethyläther (22) oder von Protocatechudimethyläthersäure (23). Gelbe, bei 95—96° schmelzende Nadeln.

Nitrobrenzcatechinmethylenäther (24), $C_6H_3NO_2\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH_2$, entsteht beim Kochen von Piperonylsäure mit concentrirter Salpetersäure, neben Nitropiperonylsäure, von welcher es durch seine Unlöslichkeit in kohlensaurem Kalium zu trennen ist. Blass gelbe, lange, bei 148° schmelzende Nadeln.

Dinitrobrenzcatechin, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. Der Methyläther, $C_6H_2(NO_2)_2OHOCH_3$, entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung von Guajakol (26), neben geringen Mengen von Carboxytartronsäure, $C_4H_6O_8$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldglänzenden, glatten Nadeln, welche bei 122—123° schmelzen.

Dimethyläther (27), $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. Gelbe, oberhalb 100° schmelzende Nadeln.

Methylenäther (24), $C_6H_2(NO_2)_2\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!>\!\!CH_2$. Gelbe, bei 101° schmelzende Blätter.

Trinitrobrenzcatechin (23), $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. Der Dimethyläther entsteht beim Nitriren des Mononitrodimethyläthers, oder der Veratrinsäure. Weisse, glänzende, bei 144—145° schmelzende Prismen.

Ann. 58, pag. 269. 116) SCHREDER, Ann. 163, pag. 298. 117) FÈVRE, Ber. 16, pag. 1101. 118) BECHOLD, Ber. 22, pag. 2378. 119) WESELSKY, Ann. 164, pag. 6. 120) MEYER u. KREIS, Ber. 16, pag. 1330. 121) WILL und PUKALL, Ber. 20, pag. 1119 u. f. 122) FITZ, Ber. 8, pag. 631. 123) LIEBERMANN u. v. KOSTANECKI, Ber. 17, pag. 881. 124) NIETZKI u. SCHMIDT, Ber. 21, pag. 2374. 125) SCHREDER, Ann. 158, pag. 247. 126) KÖRNER, Zeitschr. Chem. 1868, pag. 322. 127) BARTH und SENHOFER, Ber. 8, pag. 1483. 128) FITTIG und MAGER, Ber. 7, pag. 1177; 8, pag. 362. 129) KEKULÉ, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 301. 130) BARTH u. SENHOFER, Ber. 9, pag. 972. 131) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 420. 132) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 130, pag. 354; 138, pag. 63; 139, pag. 78. 133) KOPP, Ber. 6, pag. 447. 134) BINDSCHEDLER u. BUSCH, Jahresb. 1878, pag. 1137. 135) CALDERON, Ber. 10, pag. 902; Bull. soc. chim. 29, pag. 234. 136) SCHIFF, Ann. 223, pag. 264. 137) GROTH, Jahresb. 1870, pag. 2. 138) WURSTER, Ber. 20, pag. 2938. 139) BRUNNER u. CHUIT, Ber. 21, pag. 2479. 140) CLAUS, Ber. 10, pag. 1305; 14, pag. 2563. 141) MICHAEL, Journ. pr. Chem. 35, pag. 510. 142) v. PECHMANN, Ber. 17, pag. 929. 143) MICHAEL, Journ. pr. Chem. 35, pag. 510. 144) FRAUDE, Ber. 14, pag. 2558. 145) WESELSKY, Ann. 162, pag. 276. 146) BINDSCHEDLER, W. Mon. 5, pag. 169. 147) BAEYER u. KOCHENDÖRFER, Ber. 22, pag. 2194. 148) MALIN, Ann. 138, pag. 80. 149) CLAUS und MERCKLIN, Ber. 18, pag. 2934. 150) NIETZKI, Ann. 215, pag. 125 u. f. 151) Ders., Ber. 19, pag. 1467. 152) WÖHLER, Ann. 51, pag. 152. 153) DEMOLE, Ber. 7,

Amidobrenzcatechin (21), $C_6H_3NH_2(OH)_2$. Das Chlorhydrat, durch Reduction von Nitrobrenzcatechin mit Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet dunkelgefärbte Nadeln. Die freie Base wird sofort an der Luft oxydirt.

Methylenäther (24), $C_6H_3NH_2{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. Oel.

Diamidobrenzcatechin (25), $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. Der Methyläther entsteht beim Behandeln von Dinitroguajakol mit Zinn und Salzsäure. Aeusserst unbeständige, leicht oxydirbare Verbindung. Giebt mit Brom Hexabromaceton und Bromdichromazin.

Zinndoppelsalz, $C_7H_{10}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2 + H_2O$, bildet silberglänzende Nadeln.

Methylenäther (24), $C_6H_2(NH_2)_2{<}^{O}_{O}{>}CH_2$. Krystallinisch. Unbeständig.

m-Dioxybenzol, Resorcin, $C_6H_4\underset{1}{OH}\underset{3}{OH}$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amidophenol (111). Es bildet sich ferner beim Schmelzen von Jodphenol (126), Bromphenol (128), Benzoldisulfonsäure (127), Phenolsulfonsäure (129, 130) etc. mit Kali, und zwar nicht nur bei Anwendung von m-Verbindungen, sondern auch aus o- und p-Verbindungen, in letzterem Falle theils neben isomeren Dioxybenzolen. Es entsteht ferner beim Schmelzen von Phenol (131), mit Natron (neben Brenzcatechin und Phloroglucin), von einigen Harzen (132), wie Galbanum-, Ammoniakgummi-, Sagapenum-, Akaroidharz mit Kali, und bei der trocknen Destillation von Brasilienholzextrakt (133).

Zur Darstellung (17) schmilzt man m-Benzoldisulfonsäure mit Kali, wobei eine Temperatur von 235—270° die beste Ausbeute giebt. Im Grossen (134) wird es durch Schmelzen von Benzoldisulfonsäure mit Natron dargestellt.

Resorcin krystallisirt aus Wasser, Alkohol, Aether in Tafeln oder kurzen Prismen, aus Benzol in Nadeln. Rhombisch (137). Schmilzt bei 110° (128), resp. 118° (135). Siedet (135) unter 759·7 Millim. Druck bei 276·5°; unter 7 Millim. Druck bei 210°. Spec. Gew. (136) im flüssigen Zustande bei $t^\circ = 1{\cdot}17953 - 0{\cdot}00082 (t^\circ - 110{\cdot}2)$. Spec. Gew. (135) = 1·2728 bei 0°, = 1·2717 bei 15°, = 1·1923 bei 118°. Verbrennungswärme (50) für 1 Grm. = 6·098 Cal. Neutralisationswärme durch Natron = 16·290 Cal. Lösungswärme in Wasser = — 3·243. Wärmeentwickelung beim Behandeln mit Bromwasser ist von BERTHELOT und WERNER (51)

pag. 1441. 154) HERMANN, Ann. 211, pag. 336. 155) SALKOWSKI, Ber. 7, pag. 1010. 156) WESELSKY u. SCHULER, Ber. 9, pag. 1160. 157) HEPP, Ber. 10, pag. 1654. 158) KÖRNER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 662, 731. 159) NIETZKI, Ber. 10, pag. 2005. 160) KAWALIER, Ann. 84, pag. 358; STRECKER, Ann. 107, pag. 229. 161) RICHTER, Journ. pr. Chem. 20, pag. 207. 162) LEHMANN. Jahresb. 1877, pag. 566. 163) GROTH, Ber. 3, pag. 450. 164) HLASIWETZ, Ann. 175, pag. 68; 177, pag. 336. 165) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. pr. Chem. 33, pag. 467. 166) BEILSTEIN, Handbuch II, Aufl. II, pag. 602. 167) NIETZKI und KEHRMANN, Ber. 20, pag. 613. 168) BARTH u. SCHREDER, Ber. 18 (R.), pag. 23. 169) WÖHLER, Ann. 69, pag. 297. 170) CLEMM, Ann. 110, pag. 357. 171) MYLIUS, Ber. 19, pag. 1008. 172) HABERMANN, W. Mon. 5, pag. 329. 173) HEBEBRAND, Ber. 15, pag. 1973. 174) HESSE, Ann. 200, pag. 233 u. f. 175) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. 177, pag. 338. 176) BLAU, Ber. 20 (R.), pag. 712. 177) MÜHLHÄUSER, Ann. 207, pag. 252. 178) HANTZSCH, Journ. pr. Chem. 22, pag. 462. 179) FIALA, W. Mon. 6, pag. 909; Ber. 19 (R.), pag. 140. 180) Ders., ibid. 5, pag. 232; Ber. 17 (R.), pag. 354. 181) BÖHMER, Journ. pr. Chem. 24, pag. 473. 182) SARAUW, Ann. 209, pag. 93 u. f. 183) NIETZKI, Ber. 11, pag. 470. 184) NIEMEYER, Ann. 228, pag. 324 u. f. 185) LEVY und SCHULTZ, Ann. 210, pag. 133 u. f. 186) SCHEID, Ann. 218, pag. 215. 187) SCHULTZ, Ber. 15, pag. 653. 188) FAUST, Ann. 149, pag. 155. 189) GRÄBE, Ann. 146, pag. 9 u. f. 190) KRAFFT, Ber. 10, pag. 797. 191) HABERMANN,

bestimmt. 100 Thle. Wasser (135) lösen bei 0° 86·4, bei 12·5° 147·3, bei 30° 228·6 Thle. Resorcin. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmeckt süss. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Beim Schmelzen mit Natron entstehen Brenzcatechin, Diresorcin und Phloroglucin. Beim Erwärmen der ammoniakalischen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd (138) entsteht ein blauer Farbstoff, ebenso beim Schmelzen mit Natriumnitrit. Durch salpetrige Säure entsteht Diazoresorcin. Bei der Einwirkung von Königswasser (139) wird ein Farbstoff, $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$, gebildet, durch Bromkönigswasser entsteht ein analoges Bromprodukt. Beim Behandeln von Resorcin oder Resorcinäthern mit organischen Säuren bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln entstehen Oxyketone oder in die Klasse der Fluoresceïne gehörende Substanzen. Beim Erhitzen mit Oxalsäure wird Resorcinoxaleïn (140), $C_{20}H_{14}O_7$, beim Kochen mit Oxaläther die Verbindung, $C_{14}O_6H_{10}$ (141), gebildet. Beim Erwärmen mit Aepfelsäure und Schwefelsäure entsteht Umbelliferon (142). Mit Weinsäure und concentrirter Schwefelsäure entsteht Resorcintartreïn (144). Beim Erhitzen mit Chlorcalciumanilin wird m-Oxydiphenylamin gebildet. Zur Erkennung dienen folgende Reactionen. Die Lösung wird von Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Brenzcatechin). Die wässerige Lösung von Resorcin wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bromwasser erzeugt einen Niederschlag von Tribromresorcin. Wird es mit Phtalsäureanhydrid kurz zum Sieden erhitzt, so löst sich die Schmelze mit grüner Fluorescenz in Natronlauge. Auch das Verhalten zu salpetriger Säure (145, 146) kann benutzt werden. Zur quantitativen Bestimmung (17) wird es mit titrirtem Bromwasser versetzt und das überschüssige Brom mit JK und $Na_2S_2O_3$, bestimmt. Das Resorcin dient hauptsächlich zur Darstellung von Fluoresceïnfarbstoffen.

Die Verbindungen von Resorcin mit Basen sind sehr unbeständig. Ammoniaksalz (148), $C_6H_4(OH)_2NH_3$. Sehr unbeständige Krystalle. Aluminiumverbindung (149), $C_6H_4O_2Al_2Cl_4$. Dickes Oel. Phenylhydrazinverbindung (147), $C_6H_4(OH)_2 \cdot 2C_6H_5NHNH_2$. Atlasglänzende, bei 76° schmelzende Krystalle.

Methyläther, $C_6H_4OCH_3OH$, aus Resorcinkali um, Jodmethyl (59) oder methylschwefelsaurem Kalium (58) oder Resorcin, Methylalkohol (60) und Kalium-

---

Ber. 11, pag. 1034. 192) SUTKOWSKI, Ber. 19, pag. 2316. 193) WICHELHAUS, Ber. 12, pag. 1504. 194) SCHUBERT, W. Mon. 3, pag. 684. 195) STENHOUSE, Ann. 91, pag. 310. ibid. Suppl. 8, pag. 20. 196) LEVY, Ber. 18, pag. 2366. 197) LING, Ber. 20 (R.), pag. 791. 198) WESELSKY u. BENEDIKT, W. Mon. 2, pag. 369; Ber. 14, pag. 2243. 199) HESSE, Ann. 200, pag. 247. 200) STRECKER, Ann. 118, pag. 293. 201) NIETZKI u. PREUSSER, Ber. 20, pag. 779. 202) NIETZKI und RECHBERG, Ber. 23, pag. 1211. 203) BÄSSLER, Ber. 17, pag. 2118. 204) MAGATI, Ber. 14, pag. 71. 205) NIETZKI u. PREUSSER, Ber. 19, pag. 2247. 206) KNAPP, u. SCHULTZ, Ann. 210, pag. 181. 207) ULLMANN, Ber. 17, pag. 1963. 208) NIETZKI, Ber. 10, pag. 1934. 209) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 15, pag. 2976 u. f. 210) CLAUS u. SCHWEITZER, Ber. 19, pag. 928. 211) SCHNITZER, Ber. 20, pag. 2283. 212) SOUTHWORTH, Ann. 168, pag. 274. 213) BORGMANN, Ann. 152, pag. 251. 214) SOUTHWORTH u. HAYDUCK, Ann. 172, pag. 211. 215) CLAUS u. RIEMANN, Ber. 16, pag. 1603. 216) BRÄUNINGER, Ann. 185, pag. 353. 217) CANZONERI und SPICA, Ber. 16, pag. 793. 218) KNECHT, Ann. 215, pag. 92 u. f. 219) WALLACH, Ber. 15, pag. 2835. 220) NÖLTING, Ber. 19, pag. 136. 221) KEHRMANN u. BROSCH, Journ. pr. Chem. 39, pag. 377 u. f. 222) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 134, pag. 288. 223) HENNINGER und VOGT, Ann. 165, pag. 366. 224) CORNELIUS und v. PECHMANN, Ber. 19, pag. 1451. 225) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. pr. Chem. 34, pag. 315. 226) BERTHELOT u. WERNER, Ann. chim. phys. (6) 7, pag. 106. 227) STENHOUSE, Ann. 149, pag. 291. 228) LAMPARTER, Ann. 134, pag. 243 u. f. 229) LUYNES, Ann. chim. et phys. (4) 6, pag. 184 u. f.

bisulfat dargestellt, siedet bei 243—244°. Wird bei —17·5° zähflüssig. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Acetat, siedet bei 254—256°.

Dimethyläther (58, 61), $C_6H_4(OCH_3)_2$. Siedet (63) unter 759·4 Millim. Druck bei 214—215°. Erstarrt nicht bei —17·5°. Spec. Gew. = 1·0803 bei 0°/4°, = 0·8752 bei 215°/4°. Verbrennungswärme (62) = 1022·97 Cal. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich.

Diäthyläther (64), $C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Siedet bei 228—230°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Methyläthyläther (66), $C_6H_4OCH_3OC_2H_5$, Methylpropyläther (66), $C_6H_4OCH_3OC_3H_7$. Dipropyläther (65), $C_6H_4(OC_3H_7)_2$, Methylisobutyläther (66), $C_6H_4OCH_3OC_4H_9$, Methylisoamyläther (66), $C_6H_4OCH_3OC_5H_{11}$, sind flüssig.

Diamyläther (67), $C_6H_4(OC_5H_{11})_2$, schmilzt bei 47°.

Di-Trichlorvinyläther (68), $C_6H_4(OC_2Cl_3)_2$. Bei 53—54° schmelzende Prismen.

Resorcinäther, $(C_6H_4OH)_2O$. Derselbe bildet sich beim Behandeln von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure (71) und beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure, mit Salzsäure (69), mit Resorcin- resp. Phenanthrendisulfonsäure (70), oder mit Kohlensäure und Natrium (72, 73). Feurig braunrothes, amorphes Pulver, welches beim Drücken grünen Metallglanz annimmt. In kaltem und heissem Wasser fast nicht, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwierig, in heissem Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich. Die aus Resorcinäther dargestellten Acetyl- und Bromverbindungen (69), sowie eine als Nebenprodukt bei der Darstellung mit Salzsäure entstehende Verbindung $C_{24}H_{18}O_5$ sind braun bis braunrothe, amorphe Körper.

Rescorcindiacetat (74, 75), $C_6H_4(OCOCH_3)_2$. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278°. Unter 708 Millim. Druck bei 273°.

Carbonat (76), $C_6H_4CO_3$. Rothes, amorphes Pulver.

Resorcindikohlensäureäthyläther (77), $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$. Dickes Oel. Siedet bei 298—302°, unter 200—220 Millim. Druck bei 258—260°.

Carbamat (306), $C_6H_4(CO_2NH_2)_2$. Bei 194° schmelzende Nadeln.

Phenylcarbamat (78), $C_6H_4(CO_2NHC_6H_5)_2$. Bei 164° schmelzende Tafeln.

Allophanat (79), $C_8H_8O_4N_2$. Zerfällt bei 120° unter theilweisem Schmelzen.

---

230) Barth u. Schreder, Ber. 15, pag. 2622. 231) Michael u. Ryder, Ber. 20 (R.), pag. 505. 232) Schwarz, Ber. 13, pag. 543. 233) Reymann, Ber. 8, pag. 790. 234) Luynes u. Lionet, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 561. 235) Tiemann u. Streng, Ber. 14, pag. 2000. 236) Saarbach, Journ. pr. Chem. 21, pag. 129 u. f. 237) Stenhouse, Ann. 163, pag. 175 u. f. 238) Liebermann und Dittler, Ann. 169, pag. 263. 239) Hesse, Ann. 117, pag. 313. 240) Stenhouse, Ann. 171, pag. 310. 241) Ders., Ann. 134, pag. 312. 242) Stenhouse u. Groves, Ann. 188, pag. 358. 243) Liebermann, Ber. 7, pag. 247; 8, pag. 1649. 244) Tiemann u. Nagai, Ber. 10, pag. 210. 245) Müller, Jahresb. 1864, pag. 525. 246) Hlasiwetz, Ann. 106, pag. 339. 247) Tiemann und Mendelsohn, Ber. 10, pag. 58. 248) Dies., Ber. 8, pag. 1137. 249) Bötsch, Ber. 13, pag. 2234. 250) Goldschmiedt, Ber. 16, pag. 2685. 251) Nölting u. Forel, Ber. 18, pag. 2673. 252) Schunk, Ann. 54, pag. 271. 253) Weselsky, Ber. 7, pag. 441. 254) Leeds, Ber. 14, pag. 483. 255) Stenhouse, Zeitschr. Chem. 1871, pag. 227. 256) Nölting u. Baumann, Ber. 18, pag. 1151. 257) Pfaff. Ber. 16, pag. 1138. 258) v. Kostanecki, Ber. 19, pag. 2318. 259) Stenhouse u. Groves, Ann. 203, pag. 285. 260) Carstanjen, Journ. prakt. Chem. 23, pag. 421. 261) Rad, Ann. 151, pag. 165. 262) Nef, Ann. 237, pag. 18. 263) Pastrovich, Wien. Mon. 4, pag. 188; Ber. 16, pag. 1236. 264) Schnitzer. Ber. 20, pag. 1316. 265) Eykmann, Ber. 22, pag. 2736 u. f. 266) Ders., Ber. 23, pag. 855. 267) Ettling, Ann. 9, pag. 68. 268) Stenhouse, Ann. 95, pag. 103.

Cyanursäuredioxyphenylenäther (80), $[C_3N_3(OC_6H_4OH)_2]2 + 6H_2O$, aus Harnstoff und Resorcin dargestellt, ist ein olivenbraunes, amorphes Pulver.

Resorcindiacetsäure, $C_6H_4(OCH_2CO_2H)_2$. Bei 193—194° schmelzende Krystalle.

Resorcinderivate des Acetaldehyds und Chlorals:

$C_{14}H_{14}O_4 = (C_6H_4HOO)_2CHCH_3$ (81), entsteht beim Erwärmen von Acetaldehyd mit Resorcin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Gelbe Krystalle, unlöslich in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol; in Alkohol unter Zersetzung löslich. Zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Bildung von Resorcin. Bei 120° entsteht ein rothes Pulver, $C_{28}H_{26}O_7$, welches mit wasserfreiem Aether in braune Krystalle übergeht. Diacetat, $C_{14}H_{12}O_4(COCH_3)_2$, bildet bei 282° schmelzende Krystalle.

$C_8H_6O_3$ entsteht beim Kochen von 5 Thln. Chloralhydrat (82), 10 Thln. Resorcin und 40 Thln. Wasser. Gelbliche, bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Diacetat, $C_8H_4O_3(C_2H_3O)_2$, schmilzt bei 159°. Dibenzoat bei 165°.

Chlorresorcine. Mono-, Di- und Trichlorresorcine (83), entstehen durch Einwirkung von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf Resorcin. Die Aether durch Einwirkung von Chlor auf Resorcinäther in eisessigsaurer Lösung.

Chlorresorcin (83), $C_6H_3Cl(OH)_2$. Bei 89° schmelzende Krystalle. Siedet bei 255—256°.

Dimethyläther (84). Bei 118° schmelzende Nadeln.

Dichlorresorcin (83), $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. Rhombische, bei 77° schmelzende Prismen. Siedet bei 249°.

Dimethyläther (84), Oel.

Trichlorresorcin (83), $C_6HCl_3(OH)_2$. Feine, bei 83° schmelzende Nadeln. Durch Uebergiessen von Pentachlorresorcin mit Kaliumdisulfitlösung entsteht ein bei 69° schmelzendes Trichlorresorcin (85).

Tetrachlorresorcin, $C_6Cl_4(OH)_2$, ist unbekannt. Der Dipropyläther (65) ist flüssig.

Pentachlorresorcin, $C_6HCl_5O_2$.

Zur Darstellung (86) trägt man abwechselnd unter starker Abkühlung 2 Thle. Kalium-

---

269) SCHÄR, Ber. 15, pag. 2624. 270) OESER, Ann. 131, pag. 277. 271) WÖHLER, Ann. 47, pag. 236. 272) TIEMANN, Ber. 9, pag. 418. 273) ERLENMEYER, Zeitschr. Chem. 1866, pag. 430. 274) WASSERMANN, Ann. 179, pag. 369. 275) KLUNGE, FRES. Z. 23, pag. 76. 276) GRÄBE u. BORGMANN, Ann. 158, pag. 282. 277) CIAMICIAN und SILBER, Ber. 23, pag. 1159, 1164. 278) CAHOURS, Jahresb. 1877, pag. 580. 279) COSTA, Ber. 22 (R.), pag. 738. 280) MICHAEL, Ber. 18 (R.), pag. 118. 281) WASSERMANN, Ber. 10, pag. 236. 282) Ders., Jahresb. 1879, pag. 520. 283) CHASANOWITZ u. HELL, Ber. 18, pag. 823. 284) v. BOYEN, Ber. 21, pag. 1393. 285) BERTRAM und GILDEMEISTER, Journ. pr. Chem. 39, pag. 349. 286) BRÜHL, Ber. 21, pag. 474. 287) EYKMANN, Ber. 18 (R.), pag. 281. 288) GRIMAUX und RUOTTE, Ann. 152, pag. 88. 289) SCHIFF, Ber. 17, pag. 1935. 290) POLECK, Ber. 17, pag. 1940. 291) Ders., Ber. 20, pag. 1094. 292) Ders., Ber. 22, pag. 2861. 293) TIEMANN und KRAAZ, Ber. 15, pag. 2063. 294) v. PECHMANN u. COHEN, Ber. 17, pag. 2132. 294) ZINKE u. KÜSTER, Ber. 21, pag. 2729. 295) JACOBSEN und SCHENKE, Ber. 22, pag. 3239. 296) NIETZKI und SCHMIDT, Ber. 22, pag. 1653. 297) KEHRMANN u. TIESLER, Journ. prakt. Chem. 41, pag. 87. 298) KEHRMANN, Journ. prakt. Chem. 40, pag. 494. 299) CLAUS u. RUNSCHE, Journ. pr. Chem. 42, pag. 124. 300) ULLMANN, Ber. 17, pag. 1963. 301) STENHOUSE, Ann. 167, pag. 170. 302) SENHOFER, Ann. 164, pag. 131. 303) GUNDELACH, Bull. 28, pag. 345. 304) SIEGEL, Ann. 170, pag. 263. 305) TIEMANN u. WILL, Ber. 14, pag. 967. 306) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 29 u. f.

chlorat und 2 Thle. Resorcin, in 8 Thln. Salzsäure gelöst, in 40 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1·17) und krystallisirt die nach 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus Schwefelkohlenstoff um.

Flache bei 92·5° schmelzende Prismen, welche durch Stehen an der Luft oder Lösen in Wasser in eine bei 65° schmelzende Modifikation (87) übergehen. Aus Jodkalium scheidet es sofort Jod ab. Umwandlung in Trichlorresorcin siehe dieses.

Bromresorcin, $C_6H_3Br(OH)_2$. Aus Brom-m-dioxybenzoësäure (91) dargestellt, krystallisirt in säulenförmigen, bei 91° schmelzenden Gebilden.

Der Dipropyläther (65), bildet bei 70—71° schmelzende Krystalle.

Dibromresorcine, $C_6H_2Br_2(OH)_2$. α-Dibromresorcin (88, 89), aus Eosinkalium dargestellt, krystallisirt in Nadeln, welche bei 92—93° schmelzen.

β-Dibromresorcin (90). Durch Kochen von Dibrom-m-dioxybenzoësäure, $C_6H\underset{1}{CO_2H}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH}\cdot Br_2$, dargestellt, krystallisirt in langen, bei 83—85° schmelzenden Nadeln. Ist vielleicht mit α identisch.

γ-Dibromresorcin (91), $C_6H_2Br_2(OH)_2 + H_2O$, aus Brom und Resorcin in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt, schmilzt bei 100—112°. Im Kohlensäurestrom fast unzersetzt destillirbar.

Dibromresorcindiacetsäure (92), $C_6H_2Br_2(OCH_2COOH)_2$. Bei 249—250° unter Bräunung schmelzende Nadeln.

Dibromresorcindimethyläther (59, 84), $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. Rhombische, bei 137 bis 138° resp. 141° schmelzende Krystalle.

Tribromresorcin (93, 94), $C_6HBr_3(OH)_2 + xH_2O$, aus Resorcin und Brom in salpetersaurer oder eisessigsaurer Lösung dargestellt, bildet kleine, bei 104° schmelzende Nadeln.

Methyläther (59), schmilzt bei 99° resp. 104°. Acetat (85), bei 114° schmelzende Krystalle. Diacetat (85), bei 108° schmelzende Nadeln.

Tetrabromresorcin (85, 95), $C_6Br_4(OH)_2$, durch Erwärmen von Pentabromresorcin mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Bildet kleine, bei 163° resp. 167° schmelzende Nadeln.

Diacetat schmilzt bei 169°.

Pentabromresorcin, $C_6HBr_5O_2 = C_6HBr_3(OBr)_2$. Dasselbe entsteht beim Eingiessen einer concentrirten wässrigen Resorcinlösung (86) in überschüssiges, mit Wasser überschichtetes Brom. Grosse, tetragonale, bei 113·5° schmelzende Krystalle. Wird bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln, mit Aldehyd, Ameisensäure und Anilin, in Tribromresorcin übergeführt. Die alkoholische Lösung scheidet Jod aus Jodkalium und Bromsilber aus Silbernitrat ab. Bei 160° zerfällt es in Brom und Tribromresochinon (96), $C_6HBr_3O_2$, wahrscheinlich $(C_6HBr_3O_2)_2$. Orangegelbe Krystalle, welche sich bei 190° zersetzen.

Hexabromresorcin (95), $C_6Br_4(OBr)_2$, aus Tetrabromresorcin und Brom dargestellt, bildet monokline, bei 136° schmelzende Krystalle. Spec. Gew. = 3·118 bei 16·5°.

Chlordibromresorcine, $C_6HClBr_2(OH)_2$. 1. Aus Chlorresorcin (83) und Brom. Bei 105° schmelzende Nadeln. 2. Aus Chlordibromresorcinchlorbrom (93). Bei 86° schmelzende Krystalle.

Dichlorbromresorcin (83), $C_6HCl_2Br(OH)_2$. Bei 100° schmelzende Nadeln.

Dichlortribromresorcin (93), $C_6HCl_2Br_3O_2 = C_6HBr_2Cl{<}^{OCl}_{OBr}$, aus Tribromresorcin und Chlor dargestellt. Kleine, gelbe, nicht unzersetzt schmelzende

Krystalle. Geht bei 175° unter Verlust von 2 At. Brom in Dichloroxyldichlordibromdiphenochinon, $C_{12}H_2Cl_4Br_2O_4$, über.

Trichlorresorcinbrom (93), $C_6HCl_3(OBr)_2$, aus Trichlorresorcin und Brom dargestellt, bildet kleine, gelbliche, bei 100° schmelzende Krystalle.

Jodresorcin (97), $C_6H_3J(OH)_2$, entsteht durch Behandeln einer ätherischen Resorcinlösung mit Jod und Bleioxyd. Rhomboëdrische, bei 67° schmelzende Prismen.

Trijodresorcin, $C_6HJ_3(OH)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Chlorjod (99) oder von Jodkalium bei Gegenwart von Kaliumjodat (85) oder Chlorkalk (98) auf Resorcin. Bei 145° resp. 154° schmelzende Nadeln.

Diacetat schmilzt bei 170°.

Dijodresorcinjod (100), $C_6H_2J_2<^{OJ}_{OH}$, dasselbe fällt aus dem Kaliumsalz (durch Einwirkung von Jodkalium auf die alkalische Lösung von Resorcin dargestellt), auf Zusatz von Säure als rothes Pulver aus.

Nitroresorcine (101), $C_6H_3NO_2(OH)_2$. Bei der Einwirkung von salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcin entstehen, neben Diazoresorcin als Hauptprodukt, zwei Nitroresorcine, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Flüchtiges Nitroresorcin, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{OH}$. Orangerothe, dem o-Nitrophenol ähnlich riechende Prismen, welche bei 85° schmelzen. Destillirbar.

Dibromverbindung schmilzt bei 117°.

Nichtflüchtiges Nitroresorcin, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$. Citronengelbe, bei 115° schmelzende Nadeln. Bildet gut krystallisirende Salze.

Werden die neutralen oder sauren Aether des Resorcins analog dem Resorcin in ätherischer Lösung mit Salpetersäure, welche mit salpetriger Säure gesättigt ist, behandelt, so entstehen ein mit Wasserdampf flüchtiger und nicht flüchtiger Aether, welche sich beide von dem Resorcin $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$ ableiten.

Flüchtiger Methyläther, $C_6H_3\underset{1}{OCH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$. Schmilzt bei 95°.

Nichtflüchtiger Methyläther, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{NO_2}$. Schmilzt bei 144°.

Flüchtiger Aethyläther, $C_6H_3\underset{1}{OC_2H_5}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$. Schwefelgelbe, intensiv riechende, bei 79° schmelzende Nadeln. Bromverbindung schmilzt bei 114°.

Nichtflüchtiger Aethyläther, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{3}{OC_2H_5}\underset{4}{NO_2}$. Bei 131° schmelzende Blätter. Dibromverbindung schmilzt bei 69°.

Dinitroresorcinäther (102), $(C_6H_3NO_2OH)_2O + H_2O$, aus dem nichtflüchtigen Nitroresorcin mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus in heissem Wasser in hellrosarothen, wasserfreien Nadeln, oder mit 1 Mol. Wasser braunrothen Warzen. Verkohlt ohne zu schmelzen. Bildet gutkrystallisirende Salze.

Nitroresorcindiacetat, $C_6H_3NO_2(OCOCH_3)_2$. Dünne, bei 90—91° schmelzende Tafeln.

Dinitroresorcine, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$ (105), dasselbe entsteht beim Behandeln von Dinitrosoresorcin mit salpetriger Säure oder Salpetersäure, beim Kochen von Dinitro-m-amidophenol (107) oder Dinitrodimethylamidophenol (106) mit Kalilauge. Hellgelbe Blättchen, welche bei 142° schmelzen. Ist theilweise sublimirbar und verpufft bei starkem Erhitzen. Zerfliesst in Alkohol. Bildet gut krystallisirende Salze.

2. Isodinitroresorcin, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (108), entsteht neben dem Diacetat beim Eintragen von Resorcinacetat (74) in das 4—5 fache Volum rauchender, stark gekühlter Salpetersäure und beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin (104) mit alkoholischer Kalilauge. Schwach gelbe, glasglänzende Prismen, welche bei 212·5° schmelzen. Salze krystallisiren gut.

Chlordinitroresorcin (297, 298), $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$. Hellgelbe, bei 181—182° schmelzende Prismen.

Bromdinitroresorcin (74, 117), $C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$, schmilzt bei 192·5°

Trinitroresorcin, Styphninsäure, $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (109). Dasselbe entsteht durch Nitriren von Resorcin (113), Dinitro- und Isodinitroresorcin (109), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Nitrophenol (111), β- und γ-Trinitrophenol (112), von Salpetersäure auf das Oxim $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{NOH}\underset{6}{NOH}$ (297) und durch Behandlung von gewissen Extrakten, wie Fernambukholz- (115) und Sappanholzextrakt (114), oder von Gummiarten z. B. Ammoniakgummi, Galbanum und anderer mit Salpetersäure.

Zur Darstellung (110) löst man 1 Thl. Resorcin bei 40° in 5—7 Thln. concentrirter Schwefelsäure, giebt nach dem Abkühlen auf 10—12° nach und nach 4 Thle. Salpetersäure zuerst 90proc., dann reine, und endlich rauchende hinzu, giesst nach 24 Stunden in Wasser und krystallisirt aus Wasser oder Alkohol um.

Schwefelgelbe, hexagonale Krystalle, welche bei 175·5° schmelzen. Löst sich bei 14° in 156 Thln., bei 62° in 88 Thln. Wasser. Leicht in Alkohol und Aether löslich. Verpufft beim raschen Erhitzen. Durch Brom in essigsaurer Lösung entsteht Brompikrin. Durch Einwirkung von Cyankalium entsteht das Kaliumsalz des Resorcinindophans (116), $C_9H_4N_4O_6$, welches kleine, metallglänzende Nadeln bildet. Trinitroresorcin bildet saure und neutrale Salze, welche beim Erhitzen stärker als Pikrate verpuffen.

Kaliumsalz, $C_6H_2N_3O_8K + H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln. $C_6HN_3O_8K_2$ (106, 110). Kleine, orangegelbe, in Wasser ziemlich schwer, in Aetzkali- oder Potaschehaltigem Wasser sehr schwer löslich.

Bariumsalz (114), $C_6HN_3O_8Ba + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Prismen, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind.

Dimethyläther (84). Bei 123—124° schmelzende Blättchen.

Diäthyläther (114). Lange, bei 120·5° schmelzende Blätter, welche sich am Lichte bräunen.

Tetranitroresorcin (112), $C_6(NO_2)_4(OH)_2$. Durch Nitriren von γ-Trinitrophenol dargestellt, bildet farblose oder gelbliche Nadeln, welche bei 166° schmelzen.

Amidoresorcine, $C_6H_3NH_2(OH)_2$. o-Amidoresorcin (64). Der Diäthyläther, $C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2$, entsteht bei der Reduction von o-Benzolazodiäthylresorcin, $C_6H_5N_2C_6H_3(OC_2H_5)_2$, mit Zinnchlorür und Salzsäure. Farblose, flimmernde Blättchen, welche bei 124° schmelzen. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Oxydirt sich an der Luft zu $C_{18}H_{20}N_2O_3$, welches in braunrothen, bei 207° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

p-Amidoresorcin (119, 120), dasselbe entsteht bei der Reduction von Nitroresorcin oder Benzolazoresorcin mit Zinn- und Salzsäure. Base ist sehr unbeständig.

Salzsaures Salz, $C_6H_7NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Grosse, schiefprismatische Krystalle.

Dimethyläther (118), $C_6H_3\underset{1}{OCH_3}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{NH_2}$, entsteht durch Einwirkung

von Zinnchlorür und Salzsäure auf die alkoholische Lösung von p-Benzolazoresorcindimethyläther. Schmilzt bei 39—40°. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, wenig in Wasser löslich.

Acetat, $C_6H_3NHCOCH_3(OCH_3)_2$. Bei 115—116° schmelzende Krystalle. Thioharnstoff, $[C_6H_3(OCH_3)_2NH]_2CS$. Weisse, bei 159—160° schmelzende Masse.

Aethyläther (121), $C_6H_2NH_2OC_2H_5OH$, analog dem vorigen, aus p-Benzolazoresorcinäthyläther dargestellt, bildet breite, bei 148° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (121), $C_6H_3NH_2(OC_2H_5)_2$, aus p-Benzolazoresorcindiäthyläther dargestellt, krystallisirt in breiten, farblosen, bei 132° schmelzenden Nadeln. Siedet bei 250—252°. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und leicht oxydirbar. Eisenchlorid bildet die Verbindung, $C_{18}H_{21}NO_5 = C_6H_2O_2OC_2H_5 \cdot NHC_6H_3(OC_2H_5)_2$, welche in stahlblauen, bei 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Chromsäure oxydirt den Aether zu Aethyloxychinon, $C_6H_3O_2(OC_2H_5)$. Das bei 198° schmelzende salzsaure Salz, $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, existirt in einer beständigen und unbeständigen Modification.

Acetat, $C_6H_3NHCOCH_3(OC_2H_5)_2$, schmilzt bei 120·5°. Dibromäther, $C_6HBr_2NH_2(OC_2H_5)_2$. Bräunliche, bei 112° schmelzende Nadeln oder Blättchen.

Diamidoresorcine, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. 1. $C_6N_2\underset{1}{O}H\underset{2}{N}H_2\underset{3}{O}H\underset{4}{N}H_2$. Entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitroresorcins (122) und von Benzoldisazoresorcin (123), $(C_6H_5N_2)_2 \cdot C_6H_2(OH)_2$, mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base ist sehr unbeständig. Eisenchlorid färbt die Lösung blau.

Sulfat (108), $C_6H_8N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Thiocarbodiamidoresorcin (295), $C_6H_2\left(<{}^{O}_{N}\!\!>CSH\right)_2$, entsteht neben Carbanildiamidoresorcin beim Erhitzen von Benzoldisazoresorcin mit Schwefelkohlenstoff auf 150—155°. Gelbes Pulver, welches sich bei 250° schwärzt und bei 270° unter Zersetzung schmilzt.

Carbanildiamidoresorcin (295), $C_6H_2\left(<{}^{O}_{N}\!\!>CNHC_6H_5\right)_2$. Farbloses, amorphes Pulver.

2. $C_6H_2\underset{1}{O}H\underset{3}{O}H\underset{4}{N}H_2\underset{6}{N}H_2$ (74), aus Isodinitroresorcin und aus dem Oxim (296, 297), $C_6H_2\underset{1}{O}H\underset{3}{O}H\underset{4}{N}OH\underset{6}{N}OH$, dargestellt, oxydirt sich leicht. Eisenchlorid färbt fuchsinroth.

Das Sulfat, $C_6H_8N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln. Durch Eisenchlorid entsteht ein in rothvioletten Nadeln krystallisirendes Diimidoresorcin, $C_6H_6N_2O_2$, durch Salpetersäure entsteht Nitrodiimidoresorcin, $C_6HOHNHOHNHNO_2$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Tetracetat (296) schmilzt bei 225° und giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Acetylamidooxychinon, $C_6H_2O_2(NHCOCH_3)OH$, goldgelbe, bei 170° schmelzende Blättchen.

Beim Einleiten von Luft in die ammoniakalische Lösung des Diamidoresorcins entsteht

Diimidoresorcin (74), $C_6H_2(NH)_2(OH)_2$, oder $C_6H_2OOHNHNH_2$. Stahlblaue Krystalle (124). Geht durch Alkalien in das Dioxychinon (124), $C_6H_2(OH)_2O_2$ über.

Chlordiamidoresorcin, $C_6H\underset{1}{O}H\underset{2}{Cl}\underset{3}{O}H\underset{4}{N}H_2\underset{6}{N}H_2$, entsteht durch Reduction des entsprechenden Nitroderivates (298) und des Oxims (297), $C_6H\underset{1}{O}H\underset{2}{Cl}\underset{3}{O}H\underset{4}{N}OH\underset{6}{N}OH$, mit Zinnchlorür. Nur als Zinndoppelsalz dargestellt. Die Lösung desselben giebt bei der Oxydation Chloramidooxychinonimid $CH_2\underset{1}{O}\underset{2}{Cl}\underset{3}{O}H\underset{4}{N}H\underset{6}{N}H_2$, schwarzviolette Nädelchen.

Triamidoresorcin (125), $C_6H(NH_2)_3(OH)_2$, aus Trinitroresorcin dargestellt, ist höchst unbeständig.

Das salzsaure Salz, $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl + H_2O$, bildet in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln. Durch Eisenchlorid entsteht

Amidodiimidoresorcin (125), $C_6HNH_2(NH)_2(OH)_2 + H_2O$. Grüne, metallglänzende Nadeln. In Wasser fast unlöslich, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge.

Salzsaures Salz, $C_6H_7N_3O_2 \cdot HCl$. Rothe Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt.

Nitroamidoresorcin (104), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}$ (109), durch Reduction von Dinitroresorcin mit Schwefelammonium dargestellt, krystallisirt in schwarzbraunen, bei 170° schmelzenden Nadeln. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Reducirt in der Kälte Silberlösung. Bildet mit Basen Salze.

Dinitroamidoresorcin (104), $C_6H\underset{1}{OH}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (109), analog dem vorigen aus Trinitroresorcin dargestellt, bildet kupferrothe, bei 190° schmelzende Blättchen.

p-Dioxybenzol, Hydrochinon, $C_6H_4\underset{1}{OH}\underset{4}{OH}$. Dasselbe wurde zuerst durch trockene Destillation von Chinasäure (152) dargestellt. Es entsteht bei der Destillation von Oxysalicylsäure (153) und Hydrochinondicarbonsäure (154), bei der Reduction von Chinon (152), beim Kochen von p-Diazophenolsulfat (156) mit verdünnter Schwefelsäure, beim Erhitzen von p-Diazoanisolsulfat (155) mit Wasser auf 140°, bei der Einwirkung von Hydroxylamin (157) auf die alkalische Lösung von Nitrosophenol, beim Schmelzen von p-Jodphenol (158) mit Kali, bei der Oxydation von Anilin (159), und beim Behandeln von Arbutin (160) mit Emulsin oder Schwefelsäure. In kleinen Mengen entsteht es bei der Destillation von bernsteinsauren Salzen (161). Benzol erzeugt im thierischen Organismus Hydrochinon neben Brenzcatechin.

Zur Darstellung (150, 151) wird zu einem Gemisch von 1 Thl. Anilin, 25 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung ganz allmälig zugegeben, bis eine trübe braune Flüssigkeit entstanden ist. Man leitet nun schweflige Säure ein, bis in der Flüssigkeit auch nach längerem Stehen ein Ueberschuss zu bemerken ist, schüttelt mit Aether aus und reinigt das Hydrochinon durch Kochen mit Wasser und Thierkohle unter Zusatz von schwefliger Säure.

Hydrochinon ist dimorph (162). Es krystallisirt aus Wasser in langen, hexagonalen Prismen (163). Sublimirt bildet es monokline Blättchen, welche bei 169° schmelzen und durch Lösen in Wasser in jene Prismen (164) übergehen. Spec. Gew. (49) = 1·326. Verbrennungswärme (165) = 670·120 Cal. Lösungswärme (166) in Wasser = —4·179 Cal. Neutralisationswärme durch Natron = 15·560 Cal., Wärmeentwicklung beim Behandeln mit Bromwasser von BERTHELOT und WERNER (51) bestimmt. Unzersetzt destillirbar. 100 Thle. Wasser enthalten bei 15° 5·85 Thle., bei 28·1° 9·45 Thle. Hydrochinon. In Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslich. Durch viele Oxydationsmittel wird es in Chinon übergeführt, ebenso beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr. Reducirt Silberlösung und FEHLING-sche Lösung in der Kälte. Mit Hydroxylamin (167) entsteht in salzsaurer Lösung Chinondioxim, $C_6H_4(NOH)_2$. Beim Schmelzen mit viel Natron (168) entstehen Oxyhydrochinon, Dihydrochinon, $(C_6H_5O_2)_2$, und Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_{10}O_6$. Hydrochinonlösung giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag.

Salze des Hydrochinons sind nicht bekannt. Das Doppelsalz (169) $C_6H_4(OH)_2 \cdot (CH_3CO_2)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt in schief rhombischen Prismen.

Das Hydrochinon verbindet sich mit Schwefelwasserstoff (169), mit schwefliger Säure (170), mit Blausäure (171), mit Ameisensäure (171) und Aceton (172) zu krystallinischen Verbindungen, welche leicht in ihre Componenten zerfallen. Auch mit 2 Mol. Anilin (173) und Toluidin liefert es krystallinische, bei 89—90° resp. 95—98° schmelzende Verbindungen.

Aether entstehen analog den Aethern des Brenzcatechins und Resorcins.

Methyläther (174, 175), $C_6H_4OCH_3OH$. Rhombische Blätter oder prismatische Tafeln, welche bei 53° schmelzen. Siedet bei 243°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. In kaltem Benzol reichlich löslich. Bildet Salze.

Dimethyläther (175, 177), $C_6H_4(OCH_3)_2$, entsteht auch beim Erhitzen von p-Dibrombenzol (176) mit Natriummethylat auf 220°. Grosse, bei 55—56° schmelzende Blätter. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Aethyläther (178), $C_6H_4OC_2H_5OH$. Bei 66° schmelzende Blättchen. Siedet bei 246—247°.

Diäthyläther (150), $C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Farblose, bei 124° schmelzende Blätter. Mit Wasserdampf flüchtig.

Methyläthyläther (180), $C_6H_4OCH_3OC_2H_5$. Bei 39° schmelzende Blätter. $C_6H_4OCH_3OC_3H_7$ (180). Schmilzt bei 24°. $C_6H_4OC_2H_5OC_3H_7$ (179). Schmilzt bei 36°. $C_6H_4OCH_3OC_4H_9$ (180). Siedet bei 227—230°. $C_6H_4OC_2H_5OC_4H_9$ (179). Schmilzt bei 39°. $C_6H_4OC_3H_7OC_4H_9$ (179). Siedet bei 244—245°. $C_6H_4(OC_4H_9)_2$. Fest. Siedet bei 262°. $C_6H_4OCH_3OC_5H_{11}$ (179). Siedet bei 234—237°.

Bromphenyläther (181), $C_6H_4OHOC_6H_4Br$. Durch Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Bromwasserstoff dargestellt, siedet bei 182—186°.

Diacetat (174, 182, 183), $C_6H_4(OCOCH_3)_2$. Blätter oder Tafeln, deren Schmelzpunkt zu 121° und 123—124° angegeben wird.

Dipropionat (174), $C_6H_4(OCOC_2H_5)_2$. Grosse, bei 113° schmelzende Blätter.

Carbamat (306), $C_6H_4(CO_2NH_2)$. Bei 236° schmelzende Nadeln.

Dikohlensäureaethyläther (5, 6), $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$. Bei 101° schmelzende Nadeln. Siedet fast unzersetzt bei 310°.

Phenylcarbamat (7), $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$. Bei 205—207° schmelzende Prismen.

Chlorhydrochinone. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Chinon resp. Chlorchinone oder durch Reduction von Chlorchinonen. Sie geben meist mit 2 Mol. Anilin oder Toluidin gut krystallisirende Verbindungen (184). Sie werden leicht zu Chlorchinonen oxydirt.

Chlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$ (185). Monokline Blättchen, welche bei 106° schmelzen. Siedet fast unzersetzt bei 263°.

Diacetat, auch durch Erwärmen von Acetylchlorid mit Chinon dargestellt, bildet trikline, bei 72° (185) resp. 99° (186) schmelzende Prismen.

Dichlorhydrochinone, $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{OH}\underset{5}{Cl}$ (185). Lange Nadeln, welche bei 166° schmelzen.

Diacetat. Monokline, bei 141° schmelzende Nadeln (185, 187).

2. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{4}{OH}\underset{6}{Cl}$ (188). Gelbliche, bei 157—158° schmelzende Blätter.

Diacetat. Bei 66·5° schmelzende Nädelchen.

Dichlorhydrochinondimethyläther (191), $C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf den Hydrochinondimethyläther dargestellt, bildet kleine, bei 126° schmelzende Nadeln.

Diisobutyläther ist krystallinisch.

Trichlorhydrochinon, $C_6HCl_3(OH)_2$. Dasselbe entsteht ausser auf den gewöhnlichen Wegen (185, 189) durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol (190).

Zur Darstellung (189) wird das rohe Chloranil (Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon) in Wasser suspendirt, mit schwefliger Säure gesättigt, und nach 12—24 stündigem Stehen mit Wasser ausgekocht, wobei nur das Trichlorhydrochinon in Lösung geht.

Grosse, prismatische, bei 134° schmelzende Krystalle. Bei 15° in 160 Thln. Wasser löslich.

Diäthyläther (189). Lange, bei 68·5° schmelzende Nadeln.

Diacetat (189). Bei 153° schmelzende Nadeln.

Tetrachlorhydrochinon (184, 185, 189), $C_6Cl_4(OH)_2$. Krystallisirt aus Benzol in monoklinen, feinen glänzenden Säulen, welche bei 232° schmelzen (192). Im Luftstrom unter theilweiser Zersetzung sublimirbar. In Wasser unlöslich. Mit Phosphorpentachlorid entsteht Perchlorbenzol.

Dimethyläther (191). Bei 153—154° schmelzende Nadeln. Diäthyläther (189). Bei 112° schmelzende Nadeln. Methyläther (179). Bei 101° schmelzende Nadeln. Diacetat. Bei 245° schmelzende Nadeln.

Bromhydrochinone, werden analog den Chlorverbindungen dargestellt. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Brom auf Hydrochinon, bei Gegenwart von Aether, Chloroform oder Eisessig.

Bromhydrochinon (182, 193), $C_6H_3Br(OH)_2$, am besten durch Bromiren von Hydrochinon (182) dargestellt, krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, welche bei 110—111° schmelzen.

Diacetat (187), schmilzt bei 71—73°.

Dibromhydrochinon, $C_6H_2Br_2(OH)_2$ (182, 193). Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Benzol in Warzen, welche bei 186—187° schmelzen. Bei der Darstellung von Dibromhydrochinon aus Brom und Chinon entsteht als Nebenproduct ein isomeres Dibromhydrochinon, vielleicht $C_6H_3BrOHOBr$, welches in schwefelgelben, bei 86—87° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Diacetat (187). Feine, bei 159·5—160° schmelzende Nädelchen.

Durch Einwirkung von Brom auf Hydrochinonäther entstehen folgende Verbindungen:

$C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ (191). Bei 142° schmelzende Nadeln.

$C_6H_2Br_2(OC_2H_5)(OCH_3)$ (179). Fettglänzende, bei 88° schmelzende Schuppen.

$C_6H_2Br_2(OC_4H_{11})_2$ (194). Quadratische Blättchen.

Tribromhydrochinon (182), $C_6HBr_3(OH)_2$. Seideglänzende, bei 135° schmelzende Nadeln.

Tetrabromhydrochinon, $C_6Br_4(OH)_2$. Durch Reduction von Tetrabromchinon (182, 195), und durch Bromiren von Hydrochinon (182) dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 244° schmelzenden Nädelchen.

Chlorbromhydrochinone, entstehen analog den Chlor- und Bromderivaten durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Halogenchinone oder durch Reduction von Chlorbromchinonen.

$C_6H_2ClBr(OH)_2$ (185, 187). Feine, bei 171—172° schmelzende Nadeln.

Diacetat schmilzt bei 145—146°.

$C_6\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Br}\underset{4}{OH}\underset{5}{Cl}\underset{6}{Br}$ (196), aus dem entsprechenden Chinon dargestellt, bildet monokline, bei 230° schmelzende Prismen.

Diacetat schmilzt bei 265°.

$C_6\underset{1}{OH}\underset{2}{Cl}\underset{3}{Br}\underset{4}{OH}\underset{5}{Br}\underset{6}{Cl}$ (196). Monokline, bei 233° schmelzende Krystalle.

Diacetat schmilzt bei 269—270°.

$C_6Cl_3Br(OH)_2$ (185). Monokline, bei 229° schmelzende Krystalle.

$C_6ClBr_3(OH)_2$ (197), aus dem entsprechenden Chinonderivat dargestellt schmilzt bei 234°.

Diacetat schmilzt bei 262°.

Dijodhydrochinon, $C_6H_2J_2(OH)_2$, aus Dijodchinon dargestellt, krystallisirt in langen, bei 144—145° schmelzenden Nadeln.

Nitrohydrochinon, $C_6H_3NO_2(OH)_2$, nicht bekannt. Die Aether sind durch Nitriren der entsprechenden Hydrochinonderivate dargestellt.

Methyläther (198), $C_6H_3NO_2OHOCH_3$. Bei 83° schmelzende, orangegelbe Nadeln.

Dimethyläther (191, 177), $C_6H_3NO_2(OCH_3)_2$, Goldgelbe, bei 71·5° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (198), $C_6H_3NO_2OHOC_2H_5$. Gelbe, bei 83° schmelzende Nadeln.

Diäthyläther (150), $C_6H_3NO_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe, bei 49° schmelzende Nadeln.

Dipropionat(199), $C_6H_3NO_2(OCOC_2H_5)_2$. Blassgelbe, bei 86° schmelzende Blätter.

Dinitrohydrochinone, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{6}{NO_2} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (201). Dasselbe entsteht beim Kochen von Dinitroarbutin (200) mit verdünnter Schwefelsäure und beim Kochen seines Diacetats (150) mit Natronlauge. Goldglänzende, bei 135—136° schmelzende Blätter. In kaltem Wasser wenig, leicht in heissem, in Alkohol und Aether löslich. Giebt bei der Oxydation Nitranilsäure.

2. (α-) $C_6H_2\underset{1}{OH}\cdot\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}$. Der (α-)Dinitrohydrochinonmethyläther (202) entsteht neben dem unten beschriebenen β-Aether, beim Nitriren von Hydrochinon- oder Nitrohydrochinondimethyläther in Eisessig. Ist in Essigäther leichter löslich als die β-Verbindung, worauf die Trennung beruht. Bei 177° schmelzende Krystalle.

α-Diäthyläther (150, 202). Analog dem vorigen neben der β-Verbindung entstehend, von welchem er durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol zu trennen ist, bildet schwefelgelbe, bei 130° schmelzende Nadeln.

3. (β-) $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$. Der β-Dimethyläther (202) schmilzt bei 202°.

(β-)Diäthyläther (150, 202), schmilzt bei 176°.

4. $C_6H_2(NO_2)_2OHOCH_3$ (198), bei 101° schmelzende Nadeln. $C_6H_2(NO_2)_2OHOC_2H_5$, bei 71° schmelzende Nadeln und $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3OC_2H_5$ (179), bei 144° schmelzende Nadeln, $C_6H_2(NO_2)_2(OCOCH_3)_2$ (199), schwefelgelbe, bei 96° schmelzende Nadeln, entstehen sämmtlich durch Nitriren der entsprechenden Hydrochinonäther.

Trinitrohydrochinon, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. Der Dimethyläther (191), bildet gelbe, bei 100—101° schmelzende Nadeln.

Diaethyläther (150), $C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Behandlung des Hydrochinonäthyläthers oder der beiden Dinitrohydrochinonäthyläther mit Salpeterschwefelsäure. Lange, schwefelgelbe, bei 130° schmelzende Nadeln. Giebt mit alkoholischem Ammoniak erhitzt die Verbindung $C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2\cdot OC_2H_5$. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht neben Amidoazobenzol die Verbindung $C_6H(NO_2)_2NHC_6H_5(OC_2H_5)_2$.

Tetranitrohydrochinon (194), $C_6(NO_2)_4(OH)_2$. Der Isobutyläther bildet lange Nadeln.

Amidohydrochinon, $C_6H_3NH_2(OH)_2$. Der Dimethyläther (177, 203, 204), entsteht durch Reduction des betreffenden Nitroäthers; perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 81—82° schmelzen. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270°. Schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser und in Alkohol löslich.

Acetat (203). Silberglänzende, bei 91° schmelzende Schuppen. Bildet ein bei 164° schmelzendes Nitroderivat. $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$ (203). Bei 262° schmelzende Nadeln. Das entsprechende Chlorid schmilzt bei 172°. $CS<^{NHC_6H_3(OCH_3)_2}_{NHC_6H_5}$ (203). Mikroskopische, bei 137° schmelzende Nadeln. $CS[NHC_6H_3(OCH_3)_2]_2$ (203). Mikroskopische, bei 109° schmelzende Nadeln.

Diamidohydrochinone, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{O}H\underset{2}{N}H_2\underset{4}{O}H\underset{6}{N}H_2$ (201, 205). Durch Reduction von Dinitrohydrochinon und von Diacetyldiamidochinon, $C_6H_2(NHCOCH_3)_2O_2$, mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt, ist sehr unbeständig.

Das Chlorhydrat, $C_6H_8N_2O_2 \cdot 2HCl$, bildet in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche Nadeln.

Diacetat (205), $C_6H_2(NHCOCH_3)_2(OH)_2$. Bei 240° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Tetracetat (205), $C_6H_2(NHCOCH_3)_2(OCOCH_3)_2$. Bei 216° schmelzende Nadeln.

2. α-Diamidohydrochinon (202), $C_6H_2\underset{1}{O}H\underset{2}{N}H_2\underset{3}{N}H_2\underset{4}{O}H$. Der Dimethyläther entsteht bei der Reduction des entsprechenden Nitrokörpers.

α-Diäthyläther (202), $C_6H_2(NH_2)_2(OC_2H_5)_2$, aus dem entsprechenden Nitrokörper dargestellt, ist leicht oxydirbar. Giebt mit salpetriger Säure das Azimid $(C_2H_5O)_2C_6H_2<^{N}_{NH}>N$. Das Chlorhydrat bildet Nadeln.

3. β-Diamidohydrochinon, $C_6H_2\underset{1}{O}H\underset{2}{N}H_2\underset{4}{O}H\underset{5}{N}H_2$ (?).

β-Dimethyläther (202), $C_6H_2(NH_2)_2(OCH_3)_2$, aus dem entsprechenden Dinitroderivat dargestellt, giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Dimethyldioxychinon, $C_6H_2(OH)_2O_2$.

β-Diäthyläther (202), $C_6H_2(NH_2)_2(OC_2H_5)_2$, analog dem vorigen dargestellt, bildet ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Sulfat. Giebt bei der Oxydation Diäthyldioxychinon.

Triamidohydrochinon (296), $C_6H\underset{1}{O}H\underset{2}{N}H_2\underset{4}{O}H\underset{5}{N}H_2\underset{6}{N}H_2$, aus Nitrodiimidohydrochinon dargestellt, bildet ein schwer lösliches Sulfat. Farblose Nadeln.

Dichlordiamidohydrochinon (206), $C_6Cl_2(NH_2)_2(OH)_2$, entsteht durch Kochen von Chloranilamid, $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, mit Zinnchlorür. Feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Durch Reduction von Chlordianilidochinon, $C_6HCl(NHC_6H_5)_2O_2$ und Chloranilanilid, $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$, entstehen Chlordianilidohydrochinon, $C_6HCl(NHC_6H_5)_2(OH)_2$, und Dichlordianilidohydrochinon, welche beide feine Nadeln bilden und sehr leicht oxydirbar sind.

Phenole, $C_7H_6(OH)_2 = C_6H_3CH_3(OH)_2$.

1. o-o-Dioxytoluol (300), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{O}H\underset{6}{O}H$, entsteht aus o-Amido-o-Kresol mit salpetriger Säure. Bei 63—66° schmelzende Nadeln. In Wasser leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. Giebt mit Chlorkalk eine fuchsinrothe, rasch gelbbraun werdende Färbung.

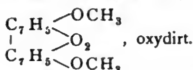
2. Toluhydrochinon, $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{O}H\underset{5}{O}H$, entsteht durch Reduction von Toluchinon (150), durch Oxydation von o-Toluidin (208) und durch Behandlung von m-Amido-o-Kresol (209) mit salpetriger Säure. Die Darstellung erfolgt wie beim Hydrochinon. Perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 124° schmelzen. Aeusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol löslich. Ver-

einigt (173) sich mit Anilin und Toluidin zu krystallinischen Verbindungen, welche bei 82—85° resp. 90° schmelzen.

Diacetat schmilzt bei 52° (150).

Methyläther (150), $C_6H_3CH_3OCH_3OH$, entsteht neben dem Dimethyläther und einem Oel, wahrscheinlich einem isomeren Monomethyläther, bei der Einwirkung von Natron, Jodmethyl und Methylalkohol auf Toluhydrochinon. Bei 72° schmelzende Krystalle. Siedet bei 240—245°.

Dimethyläther (150), $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$. Bei 15° schmelzende Krystalle. Siedet bei 214—218°. Wird durch Chromsäure zu einem Ditolylderivat,



, oxydirt.

Chlor- und Bromtoluhydrochinone entstehen durch Reduction der betreffenden Halogentoluchinone oder durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Toluchinon.

Chlortoluhydrochinone, $C_6H_2ClCH_3(OH)_2$. 1. aus Chlortoluchinon (210). Bei 115° schmelzende Nadeln. 2. aus Toluchinon (211), bei 175° schmelzende Nadeln.

Dichlortoluhydrochinone, $C_6HCl_2CH_3(OH)_2$. 1. aus o Dichlortoluchinon (212) und Chlortoluchinon (211) (Schmp. 175°). Bei 119—121° schmelzende Krystalle. 2. aus m-Dichlortoluchinon (212). Bei 167—169° resp. 171° schmelzende Nadeln. Krystallisirt mit 2 Mol. H_2O. 3. aus oxydirtem Dichlor-o-Kresol (210). Bei 120° schmelzende Nadeln.

Trichlortoluhydrochinon (213, 214, 215), $C_6Cl_3CH_3(OH)_2$. Lange, bei 211—212° schmelzende Nadeln.

Diacetat (213) und Diäthyläther (213) sind krystallinisch.

Tetrachlortoluhydrochinon (216), $C_7H_2Cl_4(OH)_2$. Lange Nadeln.

Bromtoluhydrochinon (211), $C_6H_2BrCH_3(OH)_2$. Bei 160° schmelzende Blättchen.

Chlorbromtoluhydrochinon (211), $C_6HClBrCH_3(OH)_2 + H_2O$, aus Chlortoluchinon und HBr dargestellt. Schmilzt wasserfrei bei 123°.

Bromchlortoluhydrochinon (211), $C_6HBrClCH_3(OH)_2 + H_2O$, aus Bromtoluchinon und HCl dargestellt, schmilzt bei 120—121°.

Tribromtoluhydrochinon (217), $C_6Br_3CH_3(OH)_2$. Bei 201—202° schmelzende Blättchen.

Dinitrotoluhydrochinon (221), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{NO_2}\underset{5}{OH}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Verseifen von Mono- und Diacetyldinitrotoluhydrochinon. Orangegelbe, bei 149 bis 153° schmelzende Nadeln. Giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür salzsaures Nitroamido resp. Diamidotoluhydrochinon. Monacetat schmilzt bei 144 bis 146°. Diacetat bei 154—157°.

3. Kresorcin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amido-p-Kresol (209, 218) oder p-Amido-o-Kresol (219), und beim Schmelzen von op-Toluoldisulfonsäure (220) mit Kali. Kuglige Krystallaggregate, welche bei 104—105° schmelzen. Siedet bei 267—270°. In Wasser, Alkohol, Aether leicht, schwer in Benzol und Ligroïn löslich. Verhält sich in seinen Reactionen wie Resorcin.

Dinitrokresorcin (105), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$, aus Dinitrosokresorcin dargestellt, krystallisirt in langen, gelben, bei 90° schmelzenden Nadeln.

4. Orcin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{OH} + H_2O$. Das Orcin bildet sich beim Kochen verschiedener Flechtensäuren, aus Rocella, Lecanora, Everniaarten, z. B. der Orsellinsäure, $C_6H_2CH_3(OH)_2COOH$, und der Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, mit Basen, oder durch trockene Destillation derselben Die Säuren spalten dabei Kohlensäure resp. Wasser und Kohlensäure ab. Dasselbe entsteht ferner beim Schmelzen von Aloë (222) mit Kali, beim Kochen von Erythrin mit Kalkmilch, beim Schmelzen von p-Chlortoluolsulfonsäure (223) mit Kali, beim Erhitzen von m-m-Bromtoluolsulfonsäure (209), m-Dibromtoluol (209), m-Toluoldisulfonsäure (209) mit Kali auf 280—310°, aus m-Amido-m-Kresol (209) mit salpetriger Säure und durch trockene Destillation von dioxyphenylessigsaurem Silber (224), $(OH)_2C_6H_3CH_2COOAg$.

Zur Darstellung (227, 228) wird Erythrin mit einem Ueberschuss von Kalkmilch eine halbe Stunde gekocht, aus dem Filtrate der freie Kalk durch Kohlensäure gefällt, genau mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wird das Orcin mit Benzol extrahirt, der Benzollösung durch Schütteln mit Wasser entzogen, und durch Destillation im Kohlensäurestrom oder im Vacuum gereinigt.

Sechsseitige, monokline Säulen, welche wasserhaltig bei 58° schmelzen. Der Schmelzpunkt (209) des wasserfreien Orcins liegt bei 106·5—108°. Nach STOHMANN (225) bei 86°. Siedet fast unzersetzt bei 287—290°. Spec. Gew. = 1·2895 bei 4°. Lösungswärme des wasserfreien Orcins = + 3·060 Cal. Verbrennungswärme (225) = 824·724 Cal. Neutralisationswärme des wasserhaltigen Orcins. (226) durch Natron = 15·700 Cal. Wärmewirkung (51) beim Behandeln mit Bromwasser ist von BERTHELOT und WERNER bestimmt. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, wenig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Benzol löslich. Aus seiner wässerigen Lösung wird es auf Zusatz von Chlornatrium oder Chlorcalcium ziemlich vollständig abgeschieden. Es schmekt süss, färbt sich an der Luft roth. Mit Eisenchlorid entsteht eine tief schwarzviolette Färbung. Chlorkalk erzeugt eine tief rothviolette dann in gelb und braun übergehende Färbung. Reducirt Silberlösung. Beim Erhitzen mit Natron (230) entstehen Resorcin, etwas Brenzcatechin, Phloroglucin und Tetraoxydiphenylmethan. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Toluol und Kresol. Bei der Oxydation an der Luft in Gegenwart von Ammoniak wird Orceïn gebildet.

Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak entsteht ein rother Farbstoff (138). Durch Einwirkung von Königswasser entsteht Chlor-α-Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}ClNO_6$. Mit Bromwasserstoff und Salpetersäure wird Brom-α-Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}BrNO_6$, neben einem Körper, $C_{18}H_{27}(CH_3)_8BrN_2O_{13}$, gebildet.

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Aldehyd (82) und Orcin in Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{18}H_{20}O_4$, hellgelbe, runde Tafeln. Aus Orcin und Chloral (231) entsteht die in Nadeln krystallisirende Verbindung $[CH_3C_6H_2(OH)_2]_3CCH(OH)_2$. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Orcin und Eisessig entsteht Orcacetophenon, $C_6H_2CH_3(OH)_2COCH_3$, von Chlorzink Orcaceteïn, $C_{18}H_{16}O_4$. Durch concentrirte Schwefelsäure und Acetessigester wird das Anhydrid der Dimethylumbelliferonsäure gebildet.

Wird Orcin mit Chloroform und wenig Alkali behandelt, so entsteht Homofluoresceïn (232), dessen feuerrothe Lösung in Alkalien grüngelb fluorescirt (Nachweis des Orcins). Zur quantitativen Bestimmung (233) wird Orcin mit Bromwasser gefällt und das überschüssige Brom mit Jodkalium ermittelt.

Salze. Orcinammoniak, $C_6H_3CH_3OHONH_4$, scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Orcin in farblosen Krystallen ab, welche an feuchter Luft

in Orceïn übergehen. Bleisalz, $C_7H_6O_2Pb \cdot PbO$, wird durch Fällen von Orcin mit Bleiessig dargestellt. Pikrat, orangerothe Krystalle.

Methyläther (235), $C_6H_3CH_3OHOCH_3$, neben dem Dimethyläther aus Orcin, Kali, Jodmethyl und Methylalkohol entstehend, siedet bei 273°.

Dimethyläther (235), $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$. Hellgelbe, bei 244° siedende Flüssigkeit. Giebt bei der Oxydation mm-Dimethoxylbenzoësäure.

Aethyläther (234), Diäthyläther (234), Diisoamyläther (234), Dibutyrat sind Flüssigkeiten oder Syrupe. Isoamyläther ist fest (234).

Diacetat (229). Bei 25° schmelzende Nadeln.

Carbonat (5), $(C_6H_3 \cdot CH_3)_2CO_4$. Gelbliche, bei 195° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Dikohlensäureäthyläther (6), $C_6H_3CH_3(OCO_2C_2H_5)_2$. Dickes, bei 310—312° siedendes Oel.

Orcyldiglycolsäure (236), $C_6H_3CH_3(OCH_2COOH)_2$, aus Orcin, Natron und Monochloressigsäure dargestellt, bildet mikroskopische, bei 216—217° schmelzende Nadeln. Diäthyläther, bei 107° schmelzende Nadeln. Beim Nitriren entstehen zwei isomere Nitrosäuren, von denen die in Alkohol leicht lösliche bei 140° schmilzt.

Trichlororcin, $C_6Cl_3CH_3(OH)_2$, durch Reduction von Pentachlororcin (237) mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor dargestellt, krystallisirt in langen, bei 123° schmelzenden Nadeln. Nicht unzersetzt destillirbar. Durch Chloriren von Orcin entsteht ein bei 59° schmelzendes Trichlororcin (252).

Pentachlororcin (237), $C_6Cl_3CH_3(OCl)_2$, entsteht beim abwechselnden Eintragen von 2 Thln. Orcin, gelöst in 7 Thln. Salzsäure und 7 Thln. Kaliumchlorat in 35 Thle. gekühlte Salzsäure (spec. Gew. = 1·17). Grosse, bei 120·5° schmelzende Prismen. Zwei Chloratome werden leicht, schon beim Kochen mit Wasser eliminirt. Durch Behandeln einer Lösung von Orcin in Salzsäure mit Chlorkalk (237) entsteht die Verbindung $C_6Cl_3CH_3(OCl)_2 \cdot ClOH$. Bei 140° schmelzende Prismen, welche sich unzersetzt in heisser Salpetersäure lösen.

Bromorcine entstehen durch direktes Bromiren von Orcin.

Bromorcin (228), $C_6H_2BrCH_3(OH)_2$. Bei 135° schmelzende Krystalle.

Dibromorcin, $C_6HBr_2CH_3(OH)_2$.

Der Methyläther (235) schmilzt bei 146°. Dimethyläther. Bei 160° schmelzende Blättchen.

Tribromorcin (228, 239), $C_6Br_3CH_3(OH)_2$. Bei 98° resp. 103° schmelzende Nadeln.

Diacetat (85) schmilzt bei 143°.

Pentabromorcin (237, 238), $C_6Br_3CH_3(OBr)_2$. Blassgelbe, trikline, bei 126° schmelzende Prismen. Verliert leicht 2 At. Brom.

Jodorcin (240), $C_6H_2JCH_3(OH)_2$, aus ätherischem Orcin und Jod bei Gegenwart von Bleioxyd dargestellt, krystallisirt in Prismen. Schmilzt bei 86·5° und löst sich unter theilweiser Zersetzung in siedendem Wasser.

Trijodorcin (241), $C_6J_3CH_3(OH)_2$, aus Orcin und Chlorjod dargestellt, bildet bräunliche Tafeln.

Nitroorcine (253), $C_6H_2NO_2CH_3(OH)_2$. Beim Nitriren von Orcin mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure entstehen zwei Nitroorcine, von denen das eine (α) mit Wasserdampf flüchtig ist. Sie bilden neutrale und saure Salze.

α-Nitroorcin. Goldglänzende, bei 120° schmelzende Nadeln.

β-Nitroorcin. Citronengelbe, bei 115° schmelzende Nadeln. Bildet ein bei 112° unter Abgabe von Brom schmelzendes Dibromnitroorcin.

Nitroorcinäthyläther, $C_6H_2NO_2CH_3OH(OC_2H_5)$, entsteht analog den Nitroorcinen in zwei Modificationen, von denen die eine (α) flüchtig ist.

α-Aether. Gelbe, bei 54° schmelzende, β-Aether, gelbe, bei 103° schmelzende Nadeln.

Dinitroorcine (242), $C_6H(NO_2)_2CH_3(OH)_2$. α-Dinitroorcin entsteht durch Oxydation von Dinitrosoorcin mit kalter Salpetersäure. Dunkelgelbe, rhombische Blättchen, welche bei 164·5° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind und rasch erhitzt explodiren. In kaltem Wasser unlöslich, leichter in heissem, sehr leicht in Aether löslich, in Ligroïn fast unlöslich. Löslich in 18 Thln. Alkohol von 15°. Das neutrale Bariumsalz ist in Wasser fast unlöslich.

β-Dinitroorcin (254) durch Stehen von Toluol, welches mit Untersalpetersäure gesättigt ist, dargestellt, krystallisirt in goldgelben, bei 110° schmelzenden Nadeln.

Trinitroorcin, $C_6(NO_2)_3CH_3(OH)_2$.

Zur Darstellung (110) wird Orcin mit der 5—6fachen Menge concentrirter Schwefelsäure zuerst auf 100°, dann auf 150° erhitzt, hierauf unter guter Kühlung erst 90proc. Salpetersäure, dann concentrirte, und endlich rauchende zugesetzt.

Lange, gelbe Nadeln, welche bei 163·5° schmelzen und gleich darauf zersetzt werden. Leicht löslich in heissem Wasser und heissem Benzol, wenig in Aether und kaltem Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird es durch starke Säuren ausgefällt. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung. Salze sind gelb oder orange gefärbt.

Dimethyläther (255) schmilzt bei 69·5°; Diäthyläther bei 61·5°.

Triamidoorcin (301), $C_6CH_3(NH_2)_3(OH)_2$. Das salzsaure Salz, durch Reduction von Trinitroorcin dargestellt, bildet zerfliessliche Nadeln. Die freie Base geht sofort durch Oxydation in

Amidodiimidoorcin, $C_6CH_3NH_2(NH)_2(OH)_2 + 2H_2O$ über. Dasselbe wird am besten durch Behandlung von Trinitroorcin mit Natriumamalgam dargestellt. Kleine, dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol unlöslich, in Wasser fast unlöslich. Wenig in concentrirtem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe löslich.

Das salzsaure Salz, $C_7H_9N_3O_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet bräunliche Nadeln. Wird durch concentrirte Salzsäure aus seiner Lösung gefällt.

Orceïn. Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Orcin an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak und ist der Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille.

Durch Oxydation von reinem Orcin (243) entstehen zwei Farbstoffe, $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$, welche kantharidenglänzende, amorphe Massen bilden. In Alkalien sind dieselben mit Purpurfarbe löslich.

5. Homobrenzcatechin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amido-p-kresol (209) durch Destillation von α-Homoprotocatechusäure (244) und durch Erhitzen von Kreosol (245) mit Jodwasserstoff. Unzersetzt destillirender Syrup, in Wasser, Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche durch Ammoniak oder Soda durch Blau in Violett übergeht.

Methyläther, Kreosol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$. Bildet den Hauptbestandtheil der bei 217—222° siedenden Fraction des Buchenholztheers und kann aus dieser dargestellt werden. Er entsteht auch bei der Destillation von α-Homovanillinsäure (244) und bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (246, 249).

Schwach aromatisch riechendes Oel, welches bei 219—220° siedet. Spec. Gew. = 1·0894 bei 13°. Seine Salze sind in Wasser löslich und leicht zersetzlich.

Das Acetat (247), $C_6H_3CH_3OCH_3OCOCH_3$, siedet bei 226—228°. Wird von Kaliumpermanganat zu Vanillinsäure oxydirt.

Dimethyläther, $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$. Findet sich im Buchenholztheer (248) und entsteht ausser auf gewöhnlichem Wege beim Schmelzen von Papaverin (250) mit Kali. Siedet bei 218°.

6. β-Isorcin (302), $C_6H_3CH_3(OH)_2 + H_2O$, entsteht beim Schmelzen von p-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali und krystallisirt in feinen, bei 86° schmelzenden Nadeln. Siedet bei 260°. Giebt mit Eisenchlorid eine bräunlich grüne Färbung.

Phenole, $C_8H_{10}O_2$.

1. Hydro-o-xylochinon (251), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{6}{OH}$, entsteht durch Reduction von o-Xylochinon mit schwefliger Säure. Krystallisirt aus Wasser in weissen Krusten, welche unter Zersetzung bei 221° schmelzen.

2. Hydro-m-xylochinon (256), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{5}{OH}$, aus m-Xylochinon dargestellt, schmilzt bei 149—151°.

Dichlorderivat schmilzt bei 224°.

3. m-Xyloorcin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH}\underset{6}{OH}$, aus Amido-m-xylenol (257) mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt in weissen, monoklinen (258) Krystallen, welche bei 124·5—125° schmelzen. Siedet (258) bei 276—279°. In Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

Diacetat schmilzt bei 45° und siedet bei 285—287°.

4. Dioxy-m-xylol (303), durch Schmelzen von Chlor-m-xylolsulfonsäure mit Kali dargestellt, bildet bei 120° schmelzende Krystalle.

5. β-Orcin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$. Dasselbe entsteht beim Behandeln von m-Amido-p-xylenol (258) mit salpetriger Säure, beim Kochen von Pikroerythrin (228) mit Barytwasser und von Barbatinsäure (259) (aus *Usnea barbata)* mit Kalkmilch. Letztere Reaction eignet sich zur Darstellung (259). Schwach bräunliche, tetragonale Krystalle, welche bei 163° schmelzen. Siedet (258) bei 277—280°. Färbt sich bei Gegenwart von Ammoniak schnell lichtroth. Mit Hypochloriden und Ammoniak entsteht eine hellcarmoisinrothe Färbung. Die Halogenderivate (259) entstehen durch direkte Einwirkung von Halogenen.

Dichlor-β-Orcin, $C_8H_8Cl_2O_2$. Farblose, bei 142° schmelzende Prismen.

Tetrachlor-β-Orcin, $C_8H_6Cl_4O_2$. Bei 109° schmelzende Prismen.

Dibrom-β-Orcin, $C_8H_8Br_2O_2$. Bei 155° schmelzende Nadeln.

Tetrabrom-β-Orcin, $C_8H_6Br_4O_2$. Bei 101° schmelzende Prismen.

Jod-β-Orcin, $C_8H_9JO_2$. Bei 93° schmelzende Krystalle.

6. Hydrophloron, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{CH_3}\underset{4}{CH_3}\underset{5}{OH}$, entsteht beim Behandeln von Phloron (150, 260, 261), $C_6H_2(CH_3)_2O_2$, mit schwefliger Säure. Perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 208° resp. 212° schmelzen. Sublimirbar. Ziemlich leicht in siedendem Wasser und Benzol löslich, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Reducirt Silberlösung und wird leicht zu Phloron oxydirt.

Diäthyläther bildet glänzende, bei 105—106° schmelzende Blättchen.

Chlorhydrophloron (260, 261), $C_8H_9ClO_2$. Bei 147° schmelzende Nadeln.

Dichlorhydrophloron (260, 261), $C_8H_8Cl_2O_2$. Aus Dichlorphloron und SO_2 dargestellt, bildet farblose, bei 173—175° schmelzende Krystalle. Aus Chlorphloron und Salzsäure dargestellt, dunkelviolette, bei 180° schmelzende Blättchen.

Phenole, $C_9H_{12}O_2$.

1. Propylbrenzcatechin, $\underset{1}{C_6H_3}C_3H_7\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Nicht bekannt. Derivate desselben entstehen durch Reduction von Eugenol- resp. Safrolderivaten.

Hydromethyleugenol (277), $C_6H_3\underset{1}{C_3H_7}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}$, entsteht durch Reduction von Isomethyleugenol mit Natrium und Alkohol. Bei 246° siedendes Oel.

Chloramidohydroeugenol (20), $C_6H_2C_3H_6ClOCH_3OHNH_2$, durch Reduction von Nitroeugenol mit Zinn und Salzsäure dargestellt, bildet perlmutterglänzende, bei 97° schmelzende Blättchen.

Hydrosafrol (277), $C_6H_3\underset{1}{C_3H_7}\underset{3}{O}-\underset{4}{O}$ (mit CH_2 verbrückt), analog dem Hydromethyleugenol aus Isosafrol erhalten, siedet bei 228°.

2. Hydrocumochinon (256), $C_6H\cdot\underset{1}{CH_3}\underset{2}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{5}{CH_3}\underset{6}{OH}$, durch Reduction von Cumochinon dargestellt. bildet bei 169° schmelzende Nadeln.

Nitrohydrocumochinon (262), $C_6CH_3CH_3OHNO_2CH_3OH$. Durch Reduction von Nitrocumochinon dargestellt, krystallisirt in goldgelben, breiten, bei 106° schmelzenden Nadeln.

3. Mesorcin, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{OH}\underset{3}{CH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{CH_3}$. Siehe Mesitylen.

4. Phenol (263), $C_9H_{10}(OH)_2$, entsteht durch Erhitzen seines Methyläthers, des Coerulignols mit Salzsäure auf 140°. Dünne, bei 56° schmelzende Prismen. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Methyläther, Coerulignol, $C_9H_{10}OHOCH_3$. Kommt in den hochsiedenden Fractionen des Buchenholztheers vor. Oel, welches bei 240—241° siedet. Spec. Gew. = 1·05645 bei 15°. Die alkoholische Lösung wird durch Baryt blau, durch Eisenchlorid grün, die wässerige durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt.

Acetat siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265°. Nitrocoerulignol, $C_{10}H_{13}NO_2O_2$. Hellgelbe, bei 124° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Oxythymol, Hydrothymochinon, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{OH}$. Der Dimethyläther findet sich im ätherischen Oel (304) der Wurzel von *Arnica montana* neben isobuttersaurem Phloryl, und liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff das Phenol. Es entsteht ausserdem durch Reduction von Thymochinon mit schwefliger Säure. Glänzende Prismen, welche bei 139·5° schmelzen. Siedet bei 290°. Sublimirbar. Ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Chlorhydrothymochinon (264), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Cl}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{6}{OH}$, entsteht aus Salzsäure und Thymochinon. Lange, bei 70° schmelzende Nadeln. Diacetat (187) schmilzt bei 87—88°.

Bromhydrothymochinon (264), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{3}{OH}\underset{4}{C_3H_7}\underset{5}{Br}\underset{6}{OH}$, analog dem vorigen dargestellt. Bei 53° schmelzende Nadeln. Diacetat (187) schmilzt bei 91°.

Dibromhydrothymochinon (187), $C_6Br_2CH_3C_3H_7(OH)_2$. Rectanguläre, bei 121 bis 122° schmelzende Tafeln.

Chlorbromhydrothymochinone (264). 1. $C_6CH_3ClOHC_3H_7BrOH$, aus dem Monochlor- und Monobromthymochinon mit Brom- resp. Chlorwasserstoff dargestellt, bildet bei 63° schmelzende Nadeln.

2. $C_6CH_3BrOHC_3H_7ClOH$, durch Reduction des bei 78° schmelzenden Chlorbromthymochinons dargestellt, schmilzt bei 56°.

Phenole, $C_nH_{2n-8}O_2$.

Hesperetol (305), $C_6H_3\underset{1}{C_2H_3}\underset{3}{OH}\cdot\underset{4}{OCH_3}$, der Methyläther des unbekannten

Phenols, $C_8H_6(OH)_2$, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasaurem Calcium. Strahlig krystallinische, bei 57° schmelzende Masse. Schwer in Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Phenol, $C_6H_3\overset{}{\underset{1}{C_3H_5}}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$, ist nicht bekannt. Seine Aether sind das Eugenol, Chavibetol und Safrol und deren Isoderivate. Die ersteren (265, 266) enthalten das Radikal Allyl, $CH_2 - CH = CH_2$, die Isoderivate Propenyl, $CH = CH - CH_3$.

Eugenol, $C_6H_3\underset{1}{CH_2 - CH = CH_2}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$. Dasselbe findet sich im Nelkenöl (267) und verschiedenen anderen ätherischen Oelen, z. B. im Zimmtblätteröl (268, 269), im Pimentöl (270), im Oel (271) vom weissen Zimmt und anderen. Es bildet sich bei der Reduction von Coniferylalkohol (272), $C_6H_3(C_3H_4OH)(OCH_3)(OH)$, mit Natriumamalgam.

Zur Darstellung (273, 274) werden 3 Thle. Nelkenöl (aus *Caryophyllus aromaticus*) in 1 Thl. Kali und 10 Thln. Wasser gelöst, um es von einem darin enthaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, zu befreien, das ungelöste abgehoben, die Lösung mit Salzsäure gefällt und das mehrfach mit Wasser gewaschene Eugenol destillirt.

Nach Nelken riechendes, brennend schmeckendes Oel, welches unter geringer Zersetzung bei 247·5° siedet. Spec. Gew. (266, 274) = 1·0779 bei 0°, = 1·0630 bei 18·5°, = 1·072 bei 14·5°. Dispersion und Refraction siehe EYKMANN (266). Kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Protocatechusäure. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Vanillinsäure oxydirt. Bei der Destillation mit Jodwasserstoff (273) wird Jodmethyl und ein Harz gebildet. Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid (270) wird Eugenolphosphit, $C_{10}H_{12}OHPO_3$, gelbes Pulver, und ein dickes Oel, $C_{20}H_{22}O_3$, gebildet. Mit Cyansäure entsteht das Allophanat. Nadeln. Reactionen des Eugenols: siehe KLUNGE (275).

Eugenol bildet Salze. Bariumsalz, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$. Beständige, in kaltem Wasser wenig lösliche Blättchen,

Methyläther (276), $C_6H_3C_3H_5(OCH_3)_2$, aus Eugenolnatrium und Methyljodid dargestellt, siedet (277) bei 247—248°. Spec. Gew. (266) = 1·041 bei 11°. Geht bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Eisessig in Dimethylprotocatechusäure über. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Isoeugenolmethyläther (277).

Aethyläther (274), $C_6H_3C_3H_5OC_2H_5OCH_3$. Siedet bei 254° unter 760 Millim. Druck. Spec. Gew. (266) = 1·0260 bei 0°, = 1·0117 bei 18·5°, = 1·021 bei 9·5°. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in die Isoverbindung über. Liefert bei der Destillation (274) ein bei 125° schmelzendes Polymeres.

Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- (279), Hexyl-, Allyleugenoläther (278) sind flüssig.

Aethylenäther (278) Schuppen. Propylenäther (278). Bei 56—57° schmelzende Nadeln. Normalpropylenäther (278). Bei 82·5° schmelzende Prismen.

Acetat (244), $C_6H_3C_3H_5OCH_3OCOCH_3$. Bei 30—31° schmelzende Krystalle. Siedet bei 270°. Giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acet-α-homovanillinsäure und dann Acetvanillinsäure.

Glycolsäure (236), $C_6H_3C_3H_5OCH_3OCH_2COOH$. Lange, bei 80—81° schmelzende Nadeln.

Glycosid (280), $C_6H_3C_3H_5OCH_3OC_6H_{11}O_5$, aus Acetochlorhydrose und Eugenolkalium dargestellt, bildet bei 132° schmelzende Nadeln.

Phenylcarbamat (7), $C_9H_8OCH_3OCONHC_6H_5$. Bei 95·5° schmelzende Nadeln.

Bromeugenol, $C_6H_2BrC_3H_5OCH_3OH$. Der Methyläther (281, 282), $C_9H_7Br(OCH_3)_2$, entsteht durch Reduction seines Dibromids mit Zink in alkoholischer Lösung. Siedet unter 44 Millim. Druck bei 185°. Spec. Gew. = 1·3959 bei 0°. Bromid, $C_6H_2BrC_3H_5Br_2OCH_3OH$. Lange, bei 77—78° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (274), $C_9H_7BrOCH_3OC_2H_5$. Grosse, bei 48° schmelzende Prismen. Bromid, $C_6H_2BrC_3H_5Br_2OCH_3OC_2H_5$. Bei 80° schmelzende Nadeln.

Dibromeugenol (283), $C_6HBr_2C_3H_5OCH_3OH$. Durch Reduction des Dibromids mit Zinkstaub dargestellt, bildet hexagonale, bei 59° schmelzende Prismen. Bildet gut krystallisirende Salze.

Acetat (284). Bei 66° schmelzende Prismen. Methyläther (284). Krystallinisch. Bromid (283), $C_6HBr_2C_3H_5Br_2OCH_3OH$, aus Brom und in Aether gelöstem Eugenol entstehend, krystallisirt in glänzenden, bei 118—119° schmelzenden Tafeln. Acetat (284). Bei 91° schmelzende Tafeln.

Nitroeugenol (20), $C_6H_2\underset{1}{C_3H_5}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{NO_2}$, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die ätherische Lösung von Eugenol dargestellt, bildet grosse, trikline Krystalle, welche bei 43—44° schmelzen. Unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bildet Salze.

Acetat. Bei 61° schmelzende trikline Tafeln.

Betelphenol (285), Chavibetol (266), $C_6H_3\underset{1}{C_3H_5}\underset{3}{OH}\underset{4}{OCH_3}$. Dasselbe findet sich im Betelöl (285) (von *Piper Betel)*. Siedet bei 254—255°. Spec. Gew. = 1·067 bei 15°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Acetat. Siedet bei 275—277°, unter 11 Millim. Druck bei 150°. Erstarrt bei —30° und schmilzt bei — 5°. Benzoat schmilzt bei 49—50°. Acetat giebt bei der Oxydation Acetoisovanillinsäure (Schmp. 206—207°). Der Methyläther ist identisch mit Methyleugenol.

Safrol (Shikimol), $C_6H_3C_3H_5{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$, $CH_2-\underset{1}{CH}=CH_2\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Findet sich im Sassafrasöl und im Oele von *Ilicium religiosum* (287). Monokline Krystalle, welche bei 8° schmelzen. Siedet bei 232°. Spec. Gew. (266, 286, 288, 289) = 1·0956 bei 18°, = 1·1105 bei 11°, = 1·1141 bei 0° (flüssig). Dispersion, Refraction, Molekulargewicht sind von Eykmann (266) und von Brühl (286) bestimmt. Optisch inactiv. Wird beim Erhitzen mit Natrium, mit festem Kali und mit alkoholischem Kali in Isosafrol umgewandelt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Piperonal, Piperonylsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure (288, 289) mit intensiv rother Farbe löslich.

Pentabromsafrol (288), $C_{10}H_5Br_5O_2$, aus Safrol und Brom dargestellt, bildet weisse, bei 169·5° schmelzende Prismen.

Isoeugenol (293), $C_6H_3CH=\underset{1}{CH}-CH_3\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}$, entsteht durch Glühen von Homoferulasäure, $C_6H_3OCH_3OHCH=C{<}^{CH_3}_{COOH}$, mit Kalk. Bei 258 bis 262° siedendes Oel. Spec. Gew. (266, 293) = 1·086 bei 16°, = 1·09 bei 18°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid hell grün gefärbt. Das Eugenol lässt sich partiell in Isoeugenol (277, 266) umwandeln.

Methyläther (266, 277), $C_6H_3C_3H_5(OCH_3)_2$, entsteht beim Erhitzen von Eugenolmethyläther mit alkoholischem Kali. Geruchlose, bei 263° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1·064 bei 11·5°. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat

und Schwefelsäure entstehen Methylvanillin und Veratrumsäure, mit Kaliumpermanganat entstehen Veratrumsäure und die Ketonsäure, $C_6H_3(OCH_3)_2COCOOH$. Durch Natrium und Alkohol wird es in Hydromethyleugenol umgewandelt. Mit Brom entsteht ein bei 201—202° schmelzendes Dibromid, $C_{11}H_{14}Br_2O_2$.

Aethyläther (266), $C_6H_3C_3H_5OCH_3OC_2H_5$, analog dem vorigen aus Eugenoläthyläther dargestellt, bildet bei 63° schmelzende Blätter. Specifisches Gew. = 1·1044 bei 11°.

Isoäthylchavibetol (266), $C_6H_3\underset{1}{CH}=CH-CH_3O\underset{3}{C_2H_5}O\underset{4}{CH_3}$. Durch Kochen von Aethylchabibetol mit alkoholischem Kali dargestellt, bildet grosse, bei 49° schmelzende Krystalle. Spec. Gew. = 1·039 bei 11°.

Isosafrol, $C_6H_3CH=\underset{1}{CH}-CH_3\underset{3}{O}\overset{CH_2}{\diagup\diagdown}\underset{4}{O}$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Safrol mit Natrium (289), mit festem Kali (290) und mit alkoholischem Kali (266, 277). Siedet bei 246—248°. Spec. Gew. = 1·125 bei 14°. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht Piperonal. Mit Kaliumpermanganat wird Piperonylsäure und Piperonylketonsäure, $C_6H_3(O_2CH_2)COCOOH$, gebildet.

Durch Reduction mit Alkohol und Natrium entsteht neben Hydroisosafrol, $C_6H_3\langle{}^{O_2CH_2}_{C_3H_7}$, m-Propylphenol. Durch Einwirkung von Brom wird Tribromisosafrol, $C_{10}H_9Br_3O_2$, farblose, bei 109—111° schmelzende Nadeln, gebildet.

Allylresorcin (294), $C_6H_3C_3H_5(OH)_2$. Der Methyläther, $C_6H_3\underset{1}{C_3H_5}\underset{2}{OH}\underset{4}{OCH_3}$, entsteht bei der trockenen Destillation von β-Methylumbellmethyläthersäure. Siedet bei 245—250°.

Drei- und mehratomige Phenole.*)

Dreiatomige Phenole.

Phenole, $C_6H_6O_3$.

1. Pyrogallussäure, Pyrogallol, $C_6H_3\underset{1}{OH}\underset{2}{OH}\underset{3}{OH}$. Dieselbe wurde zuerst 1786 von SCHEELE dargestellt. Sie entsteht beim Erhitzen von Gallussäure

*) 1) BRACONNOT, Ann. 1, pag. 26. 2) PELOUZE, Ann. 10, pag. 159. 3) PETERSEN und BAEHR, Ann. 157, pag. 136. 4) MEYER, Ber. 12, pag. 1392; REIM, Ber. 4, pag. 332. 5) HOFMANN, Ber 11, pag. 333. 6) LUYNES u. ESPERANDIEU, Ann. 138, pag. 60. 7) THORPE, Ber. 14, pag. 1001. 8) ETTI, Ber. 11, pag. 1882. 9) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 563. 10) STOHMANN, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 305. 11) BERTHELOT u. WERNER; Bull. soc. chim. 43, pag. 542 u. f. 12) BOUSSIGNAULT, Ann. 130, pag. 249. 13) WEYL u. ZEITLER, Ann. 205, pag. 264. 14) WEYL u. GOTH, Ber. 14, pag. 2666. 15) JACQUEMIN, Ber. 6, pag. 1265; Bull. soc. chim. 21, pag. 222. 16) CAZENEUVE u. LINOSSIER, Ber. 18 (R.), pag. 504; Bull. soc. chim. 44, pag. 114. 17) STENHOUSE u. GROVES, Ann. 179, pag. 237. 18) BAEYER, Ber. 19, pag. 163. 19) HANTZSCH u. SCHNITZER, Ber. 20, pag. 2033. 20) NIETZKI u. STEINMANN, Ber. 20, pag. 1277. 21) HOOKER, Ber. 20, pag. 3259. 22) WITTENBERG, Journ. prakt. Chem. 26, pag. 76. 23) RÖSING, Jahresber. 1858, pag. 258—259. 24) LUYNES u. ESPERANDIEU, Ann. Suppl. 6, pag. 252. 25) STENHOUSE, Ann. 45, pag. 4. 26) HERZIG u. ZEISEL, Ber. 22 (R.), pag. 404; Wien. Mon. 10, pag. 144 u. f. 27) HOFMANN, Ber. 11, pag. 329 u. f. 28) WILL, Ber. 21, pag. 602 u. f. 29) BENEDIKT, Ber. 9, pag. 125. 30) HOFMANN, Ber. 11, pag. 797. 31) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. 14, pag. 1284. 32) MAGATTI, Ber. 12, pag. 1860. 33) NACHBAUR, Ann. 107, pag. 244. 34) BENDER, Ber. 13, pag. 698. 35) GIACOSA, Journ. prakt. Chem. 19, pag. 396 u. f. 36) BÖTTINGER, Ann. 202, pag. 280. 37) LOEW, Journ. prakt. Chem. 15, pag. 326. 38) SNAPE, Ber. 18, pag. 2430. 39) WEBSTER, Ber. 17 (R.), pag. 526. 40) HLASIWETZ, Ann. 142, pag. 250.

(1, 2), $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, und einiger Substanzen, welche Gallussäure liefern, z. B. von Galläpfeln, Sumach etc. Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von α- und β-Chlorphenolsulfonsäure (3) und von Hämatoxylin (4) mit Kali. Der Buchenholztheer (5) enthält die Dimethyläther des Pyrogallols und seiner Homologen.

Zur Darstellung wird 1 Thl. Gallussäure (6) mit 2—3 Thln. Wasser in Autoclaven auf 200—210° erhitzt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und das beim Erhitzen sich ausscheidende Pyrogallol im Vacuum destillirt. Oder man erhitzt 10 Grm. Gallussäure (7) so lange mit 30 Cmm. Glycerin auf 190—200°, als Kohlensäure entweicht.

Farblose, dünne Blättchen oder Nadeln, welche bei 131° (8) schmelzen. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210°. Spec. Gew. (9) = 1·453. Lösungswärme in Wasser = — 3·713 Cal. Verbrennungswärme (10) für 1 Grm. = 4·891 Cal. Die Neutralisationswärme durch NaOH ist = 13·804 Cal. (11). Wärmeentwicklung beim Behandeln mit Bromwasser ist von BERTHELOT und WERNER bestimmt. Die Lösung von Pyrogallol schmeckt bitter; sie wirkt giftig. Dasselbe ist löslich in 2¼ Thln. Wasser (1) bei 13°. Löslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung absorbirt bei Gegenwart von Alkalien rasch Sauerstoff und färbt sich schwarz; daher ihre Anwendung in der Gasanalyse Es entstehen dabei Kohlensäure, Essigsäure, braune, amorphe Säuren und Kohlenoxyd, dessen Menge bei der Absorption von reinem Sauerstoff (12) mehr, als bei der Absorption von Luft beträgt. Am besten absorbirt eine Lösung (13) von 0·25 Grm. Pyrogallol in 10 Ccm. Kalilauge vom spec. Gew. 1·05, oder eine Lösung (14) von 0·259 Grm. Pyrogallol in 10 Cbcm. Natronlauge vom spec. Gew. 1·03. Gold-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze werden von Pyrogallussäure schnell reducirt, daher ihre Anwendung in der Photographie. Reines Eisenoxydulsalz (15) giebt mit Pyrogallollösung nur eine milchige Trübung, bei Gegenwart geringer Mengen von Eisenoxyd entsteht eine blaue Färbung, welche rasch in Braunroth übergeht. Kleine Mengen Alkali stellen die Blaufärbung wieder her, freie Mineralsäuren (16) wandeln in Rothbraun um Die wässrige Lösung wird durch salpetrige Säure gebräunt. (Nachweis.)

Beim Erhitzen von Pyrogallol auf 160—180° entsteht das Anhydrid, $C_{24}H_{14}O_7$ (36), schwarzes Pulver. Durch Oxydationsmittel, Chromsäure, Silbernitrat etc.

41) STENHOUSE, Ann. 177, pag. 191. 42) BARTH, Wien. Mon. 1, pag. 882. 43) WESELSKY u. BENEDIKT, Wien. Mon. 2, pag. 214. 44) BARTH u. SCHREDER, Wien. Mon. 4, pag. 176 u. f. Ber. 16, pag. 1231. 45) Dies., ibid. 5, pag. 589 u. f.; Ber. 18 (R.), pag. 23. 46) WILL u. PUKALL, Ber. 20, pag. 1119 u. f. 47) WILL u. ALBRECHT, Ber. 17, pag. 2108. 48) HOFMANN, Ber. 12, pag. 1371. 49) PASTROVICH, Wien. Mon. 4, pag. 182 u. f.; Ber. 16, pag. 1236. 50) WILL, Ber. 21, pag. 2020 u. f. 51) HOFMANN, Ber. 8, pag. 67. 52) BREZINA, Wien. Mon. 5, pag. 492. 53) NIDERIST, Wien. Mon. 5, pag. 487 u. f.; Ber. 16, pag. 2304. 54) FITTIG u. SIEPERMANN, Ann. 180, pag. 37. 55) HOFMANN, Ber. 11, pag. 332. 56) NIETZKI u. SCHMIDT, Ber. 21, pag. 2374. 57) GRAEBE, Ann. 146, pag. 32. 58) KOCH, Zeitsch. Chem. 1868, pag. 203. 59) NIETZKI u. SCHMIDT, Ber. 22, pag. 1661. 60) NIETZKI u. BENKISER, Ber. 18, pag. 500. 61) BÖNINGER, Ber. 22, pag. 1285. 62) NIETZKI, Ber. 16, pag. 2094. 63) HLASIWETZ, Ann. 96, pag. 120. 64) Ders., Ann. 112, pag. 98. 65) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. 127, pag. 357. 66) HLASIWETZ, Ann. 134, pag. 118. 67) Ders., Ann. 143, pag. 297. 68) HLASIWETZ u. BARTH, Ann. 138, pag. 68. 69) Dies., Ann. 134, pag. 283. 70) TIEMANN u. WILL, Ber. 14, pag. 953. 71) BARTH u. SCHREDER, Ber. 12, pag. 417. 72) Dies., Ber. 12, pag. 503. 73) BAEYER, Ber. 18, pag. 3458. 74) BLAU, Ber. 20 (R.), pag. 712. 75) BENEDIKT, Ann. 185, pag. 114. 76) WILL, Ber. 18, pag. 1311 u. f. 78) WÜLFING, Ber. 20, pag. 298. 79) BAEYER, Ber. 19, pag. 2186. 80) STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, Journ. prakt. Chemie 33, pag. 469. 81) BAEYER, Ber. 19, pag. 159. 82) ZINKE u. KEGEL, Ber. 22, pag. 1467. 83) Dies., Ber. 23, pag. 230. 84) HERZIG u. ZEISEL, Wien. Mon. 9, pag. 882; Ber. 21 (R.), pag. 797. 85) BAEYER u. KOCHENDÖRFER,

entsteht Purpurogallin (20, 21), Chlor (17) in die Eisessiglösung des Pyrogallols geleitet, erzeugt je nach den Bedingungen der Reaction; Mairogallol (17, 19), $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$, orthorhombische, bei 190° unter Bräunung schmelzende Prismen, oder Leukogallol (17, 19), $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$, krystallinische, aus kleinen Nadeln bestehende Krusten, welche unter Wasser- und Salzsäureentwicklung bei 140° schmelzen. Beim Erhitzen mit Chlorjod auf 300° entstehen Kohlensäure, CCl_4 und C_2Cl_6. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Benzol. Das Pyrogallol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (18). Mit Aceton und $POCl_3$ entsteht Gallacetonin (22), $C_9H_{10}O_3$, wetzsteinartige Krystalle, welche gegen 250° ohne zu schmelzen, braun werden. Durch Einleiten von Cyan in die wässrige Lösung entsteht Pyrogallolcyanid, $(C_6H_6O_3CN)_x$, leicht zersetzlicher krystallinischer Niederschlag.

Salze. Das Pyrogallol besitzt nur schwach saure Eigenschaften.

Ammoniumsalz (24), $C_6H_6O_3 \cdot NH_3$, scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung als weisse Krystallmasse ab. Beim Stehen mit wässrigem Ammoniak wird Pyrogallol in braunes Pyrogalleïn (23), $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$, umgewandelt. Bleisalze (25) entstehen beim Fällen von Pyrogallol oder Pyrogallolammoniak mit Bleiacetat oder Nitrat Antimonsalz (23), $C_6H_5O_3(SbO)$. Glänzende Blättchen.

Aether. Dieselben entstehen beim Erhitzen von Pyrogallol, Aetzkali und ätherschwefelsauren Salzen resp. Halogenalkylen. In letzterem Falle entstehen ausser den eigentlichen Aethern auch Aethylderivate von Ketoverbindungen (26).

Dimethyläther (27), $C_6H_3(OCH_3)_2OH$, findet sich im Buchenholztheer. Krystallisirt aus Wasser in weissen, bei 51—52° schmelzenden Prismen. Siedet bei 253°. Geht durch geeignete Oxydationsmittel in Coerulignon, $C_{12}H_4O_2(OCH_3)_4$, über.

Das Acetat ist eine zähe Masse.

Trimethyläther (28), $C_6H_3(OCH_3)_3$. Farblose, lange, bei 47° schmelzende Nadeln. Siedet bei 235°. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht neben Nitrotrimethyläther, Dimethoxychinon, $C_6H_2(O_2)(OCH_3)_2$

Aethyläther (29, 30, 31), $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$. Weisse, bei 95° schmel-

Ber. 22, pag. 2189. 86) LINDT, FRES. Zeitschr. 26, pag. 260. 87) HERZIG u. ZEISEL, Wien. Mon. 9, pag. 217 u. f.; Ber. 21 (R.), pag. 437. 88) Dies., Wiener. Mon. 10, pag. 735 u. f.; Ber. 23 (R.), pag. 20. 89) MARGULIES, Wien. Mon. 9, pag. 1045; Ber. 22 (R.), pag. 163; Wien. Mon. 10, pag. 495; Ber. 22 (R.) pag. 670. 90) WILL u. ALBRECHT, Ber. 17, pag. 2106. 91) BENEDIKT, Ann. 178, pag. 93 u. f. 92) MINUNI, Ber. 21, pag. 1985. 93) HLASIWETZ, Jahresber. 1865, pag. 594. 94) PICCARD, Ber. 7, pag. 891. 95) SCHIFF, Ann. 172, pag. 358. 96) ETTI, Ber. 15, pag. 2623. 97) HAZURA u. BENEDIKT, Wien. Mon. 6, pag. 702. 98) WEBSTER, chem. soc. 47, pag. 423. 99) HERZIG, Wien. Mon. 6. pag. 885. 100) BENEDIKT, Ann. 184, pag. 255. 101) BENEDIKT, Ann. 189, pag. 165. 102) BENEDIKT, Ber. 11, pag. 1376. 103) HLASIWETZ, Ann. 119, pag. 200. 104) GAUTIER, Ber. 13, pag. 1140. 105) EYKMANN, Ber. 22, pag. 3172. 106) BUTLEROW u. RIZZA, Ber. 17, pag. 1159. 107) POLEK, Ber. 17, pag. 1415. 108) EYKMANN, Ber. 23, pag. 855. 109) RIZZA u. BUTLEROW, Ber. 20 (R.), pag. 222. 110) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 22, pag. 119. 111) Dies., Ber. 22, pag. 2481. 112) Dies., Ber. 21, pag. 1621. 113) Dies., Ber. 21, pag. 2129. 114) GERICHTEN, Ber. 9, pag. 1477. 115) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 21, pag. 913. 116) GINSBERG, Ber. 21, pag. 2514. 117) Ders. Ber. 23, pag. 323. 118) GINSBERG, Ber. 21, pag. 1193. 119) NIETZKI u. v. RECHBERG, Ber. 23, pag. 1211. 120) KEHRMANN u. BRASCH, Journ. prakt. Chem. 39, pag. 383. 121) KEHRMANN, Journ. prakt. Chem. 40, pag. 365. 122) GATTERMANN, Ann. 244, pag. 29 u. f. 123) ROSER, Ann. 254, pag. 350. 124) SKRAUP, Wien. Mon. 10, pag. 721. 125) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. 23, pag. 2283. 126) ZINKE u. KEGEL, Ber. 23, pag. 1706 u. f. 127) THEURER, Ann. 245, pag. 327 u. f.

zende Nadeln. Mit Wasserdampf flüchtig. Eisenoxydulsalze erzeugen eine blauviolette Färbung.

Diäthyläther (29, 30), $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$. Bei 79° schmelzende Krystalle. Siedet bei 262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation Aethylcoerulignon, $C_6H_4(O_2)\cdot(OC_2H_5)_4$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung wird eine Mononitroverbindung und Salpetersäureäthylcedriret gebildet.

Triäthyläther (30), $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Bei 39° schmelzende Krystalle.

Aethylenäther (32), $C_6H_3O_2C_2H_4OH$. Bei 267° siedendes Oel, in Alkalien löslich. Bildet ein bei 67° schmelzendes Bromprodukt.

Pyrogallotriacetat (33), $C_6H_3(OCOCH_3)_3$. Sublimirbare, in Wasser fast unlösliche Krystalle.

Pyrogallolkohlensäureäthyläther (34), $C_6H_3{<}\overset{O}{\underset{O}{-O-}}{>}COC_2H_5$, aus Pyrogallol und Chlorkohlensäureäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, bei 105° schmelzenden Schuppen.

Pyrogalloltriglycolsäure (35), $C_6H_3(OCH_2CO_2H)_3$, durch Erhitzen von 12 Thln. Pyrogallol, 30 Thln. Monochloressigsäure und 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1·3) dargestellt, krystallisirt in langen, rhombischen Nadeln, welche bei 198° schmelzen. Löst sich bei 14·5° in 75·5 Thln. Wasser.

Carbamat (122), $C_6H_3(OCONH_2)_3$. Farblose, bei 178° schmelzende Blätter.

Phenylcarbaminsäurepyrogallol (38), $C_6H_3(OCONHC_6H_5)_3$, aus Phenylcarbimid und Pyrogallol dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen, bei 173° schmelzenden Nadeln.

Trichlorpyrogallol, $C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. Dasselbe entsteht bei der Reduction von Mairogallol oder Leukogallol (19) mit Zinkstaub und Schwefelsäure, durch anhaltendes Erwärmen derselben auf 100° und beim Einleiten von Chlor (39) in die Lösung von 5 Thln. Pyrogallol in 12·5 Thln. 60proc. Essigsäure. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Vorsichtig entwässert, schmilzt es bei 185° (177° nach WEBSTER) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Ammoniak. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Bildet Salze. Acetat (19), $C_6Cl_3O_3(COCH_3)_3$, bildet feine, bei 122° schmelzende Nadeln.

Tribrompyrogallol, $C_6Br_3(OH)_3$, entsteht beim Zusammenreiben von Pyrogallol (40) mit Brom und durch Einwirkung von Brom auf Tannin (39), welches mit Eisessig angerührt ist. Glänzende, flache, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Beim Erwärmen mit Brom und Wasser entsteht Xanthogallol (41, 127), $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, bei 122° schmelzende, gelbe Blättchen. Wird Xanthogallol mit Alkalien behandelt, so entsteht die in langen, gelben Nadeln krystallisirende, bei 131° schmelzende Xanthogallolsäure, $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. Mit Anilin und Toluidin liefert Xanthogallol krystallinische Verbindungen; durch Einleiten von Chlor- resp. Bromwasserstoff in die alkoholischen Lösungen des Xanthogallols entstehen gut krystallisirende, ätherartige Verbindungen.

Tribrompyrogalloltrimethyläther (28), $C_6Br_3(OCH_3)_3$, aus Brom und dem Pyrogalloläther dargestellt, bildet eine bei 81·5° schmelzende Krystallmasse.

Methylmethylentribrompyrogallol (123), $C_6H_3(O_2CH_2)OCH_3$.

Durch Einwirkung von Brom auf Cotarnsäure, $C_6H(O_2CH_2)OCH_3(CO_2H)_2$, dargestellt, bildet 160° schmelzende Nadeln.

Nitropyrogallol (42), $C_6H_2NO_2(OH)_3 + H_2O$.

Zur Darstellung leitet man in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 20—30 Grm. Pyrogallol in 250—300 Cbcm. Aether, so lange salpetrige Säure, bis Kohlensäure auftritt, schüttelt die Lösung mit Eiswasser und krystallisirt den nach freiwilligem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand aus heissem Wasser um.

Dünne, gelbe Nadeln, welche nach dem Verlust von Wasser bei 100°, unter Zersetzung bei 205° schmelzen. Sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Kalkwasser färbt die Lösung tief dunkelroth, Eisenchlorid grün.

Trimethyläther (28), $C_6H_2NO_2(OCH_3)_3$, neben Dimethoxychinon, bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf den Pyrogallussäureäther entstehend, krystallisirt in farblosen, dicken, bei 100° schmelzenden Prismen. Giebt ein bei 92° schmelzendes Bromderivat, $C_6HNO_2Br(OCH_3)_3$.

Aethyläther (43), $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)(OH)_2 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen oder Nadeln, welche nach dem Verlust des Wassers über Schwefelsäure bei 139° schmelzen.

Diäthyläther (43), $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_2OH$. Weisse, bei 123° schmelzende Nadeln.

Dinitropyrogallol, $C_6H(NO_2)_2(OH)_3$. Trimethyläther (28), $C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3$. In Wasser schwer löslicher, bei 126° schmelzender Körper.

Triäthyläther (43), $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$. Hellgelbe, bei 73° schmelzende Nadeln.

Trinitropyrogalloltriäthyläther (43), $C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$. Gelbliche, bei 93° schmelzende Nadeln.

Amidopyrogallol (42), $C_6H_2NH_2(OH)_3$. Durch Reduction des Nitropyrogallols dargestellt, ist eine sehr leicht oxydirbare Substanz.

Salzsaures Salz, $C_6H_2NH_2(OH)_3 \cdot HCl$. Bräunliche Nadeln. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch.

Trimethyläther (28), $C_6H_2NH_2(OCH_3)_3$. Farblose, bei 114° schmelzende Krystalle, welche an feuchter Luft wenig beständig sind.

2. Oxyhydrochinon (44, 45), $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{2}{O}H\underset{4}{O}H$. Dasselbe entsteht, neben Dihydrochinon und Hexaoxydiphenyl, beim Schmelzen von Hydrochinon mit Aetznatron.

Zur Darstellung werden 30 Grm. Hydrochinon mit 240—300 Grm. Natron und etwas Wasser zusammengeschmolzen, und sobald das Wasser verdunstet ist, sehr rasch erhitzt. Man mässigt nun die Wärme und unterbricht die Operation, sobald die Wasserstoffentwicklung auf hört. Die Schmelze wird in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, und die Lösung 12 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Auszüge 1—4 werden verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig entfärbt, die filtrirte Flüssigkeit mit Bleiacetat und Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat 20—25 mal mit Aether extrahirt. Der Rückstand wird mit den Rückständen der ersten Aetherausschüttelungen 5—12 vereinigt, die Krystallmasse mit Amylalkohol angerührt, abgesaugt, das zurückbleibende in Aetherlösung mit Thierkohle entfärbt, und fractionirt aus Wasser umkrystallisirt, wobei zunächst das schwer lösliche Hexaoxydiphenyl ausfällt.

Mikroskopische Täfelchen oder monokline Blättchen, welche bei 140·6° schmelzen. Destillirt im Wasserstoffstrom unter theilweiser Bildung von Hydrochinon. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, schwer in Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Die wässrige Lösung färbt sich schnell dunkel, besonders rasch bei Gegenwart von Alkali. Verdünntes Eisenchlorid färbt vorübergehend bläulich grün, die Farbe wird durch wenig Sodalösung in dunkelblau, durch viel in weinroth umgewandelt.

Durch Einwirkung von Brom entsteht Tribromoxychinon, $C_6HBr_3O_3$, von Salpetersäure Oxychinhydron, $C_{12}H_{10}O_6$.

Methyläther (28), $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{2}{O}CH_3\underset{4}{O}H$, entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung von Methoxychinon, $C_6H_3O_2OCH_3$. Farblose, bei 84° schmelzende Blättchen. Beim Methyliren mit Jodmethyl und Kali entsteht der

Trimethyläther (28), $C_6H_3(OCH_3)_3$. Farbloses, bei 247° (corr.) siedendes Oel. Giebt mit concentrirter Salpetersäure ein Dinitroderivat, $C_6H(NO_2)_2(OCH_3)_3$. Bräunliche Nadeln.

Aethyläther (46), $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{2}{O}C_2H_5\underset{4}{O}H$. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Aethoxychinon dargestellt, krystallisirt in fast farblosen Prismen, welche bei 112·5° schmelzen. Sublimirt in Blättchen. Reducirt Silberlösung. Mit Jodäthyl und Kali entsteht

Triäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Bildet sich auch bei der Destillation von Triäthoxybenzoësäure (47) (aus Aesculetin) mit Kalk. Lange, glänzende, bei 34° schmelzende Nadeln. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. Phloroglucin, $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{3}{O}H\underset{5}{O}H + 2H_2O$. Dasselbe findet sich in kleiner Menge in vielen Pflanzen. Es wurde zuerst durch Spaltung von Phloretin (63) mit Kali dargestellt. Es wird durch Einwirkung von schmelzendem Kali aus verschiedenen pflanzlichen Produkten gebildet, z. B. aus Quercetin (64), Maclurin (65), Kino, Catechin (66), Gummigutt (68), Drachenblut (69), Hesperetin (70), Naringenin (76) etc. Es bildet sich ferner beim Schmelzen von Phenol (71), Resorcin (72), Orcin, Benzoltrisulfonsäure (71) mit Natron und beim Schmelzen von Phloroglucintricarbonsäureäther (73) oder von Dibromphenol, $C_6H_3\underset{1}{O}H\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$ (74) mit Kali.

Zur Darstellung (70, 72) aus Resorcin schmilzt man 1 Thl. Resorcin etwa 25 Minuten mit 6 Thln. Natron, bis die stürmische Wasserstoffentwicklung schwächer wird, löst die chokoladefarbene Masse in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, filtrirt, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt das Phloroglucin um. Zur Entfernung von Resorcin erhitzt man das Phloroglucin längere Zeit auf 100° und feuchtet die Masse zuweilen an. Resorcin entweicht. Zur Reinigung (76) kann man auch das Phloroglucin mit Kaliumbicarbonatlösung kochen, das gebildete Phloroglucincarbonsäurekalium abfiltriren, mit Schwefelsäure zerlegen, mit Aether ausziehen. Die Carbonsäure wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Reinigung von Phloroglucin des Handels siehe SKRAUP (124).

Maclurin (65, 75) eignet sich ebenfalls zur Darstellung.

Phloroglucin krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen (78) Tafeln und Blättchen, welche bei 100° wasserfrei werden. Schmilzt (79) rasch erhitzt bei 217—219°, langsam bei 200—209°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Verbrennungswärme (80) = 617·650 Cal. Lösungswärme in Wasser = — 1·643 Cal. (wasserfrei). Neutralisationswärme durch NaOH = 18·269 Cal. Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser ist von BERTHELOT und WERNER (11) untersucht. Phloroglucin schmeckt süss, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung wird es z. Thl. durch Chlornatrium wieder ausgefällt. Die alkoholischen Lösungen absorbiren Sauerstoff, jedoch schwächer als Pyrogallol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung (81). Wird Phloroglucin mit Vanilin und concentrirter Salzsäure zusammengebracht, so entsteht eine feuerrothe Verbindung (96), $CH_3O \cdot C_{19}H_8(OH)_7$. Eine frisch bereitete Lösung von 1 Thl. Vanilin (86), 100 Thln. Alkohol, 100 Thln. Wasser,

600 Thln. concentrirter Salzsäure wird von Phloroglucin hell roth gefärbt. Ebenso ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan. Das Phloroglucin verhält sich in seiner Umsetzung theils wie ein Trioxybenzol, $C_6H_3(OH)_3$, theils wie ein Triketon, $CO<^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}>CH_2$. Es vereinigt sich z. B. mit 3 Mol. Hydroxylamin (81) zu einem Trioxim, liefert bei der Einwirkung von Chlor Hexachlortriketohexen (82, 83), $CO<^{CCl_2-CO}_{CCl_2-CO}>CCl_2$, und giebt bei der Einwirkung von Jodalkylen (84) neben Phloroglucinäthern, Alkylabkömmlinge des Triketons. Durch Einwirkung von Brom (126) auf die kalte, stark verdünnte, wässerige Lösung von Phloroglucin entsteht Octabromacetylaceton, $CB_3-CO-CBr_2-CO-CBr_3$ [Phlorobromin von BENEDIKT (101)] neben Heptabromacetylaceton. Wirkt Brom bei 40° auf in Wasser gelöstes Phloroglucin, so entsteht, je nach den Bedingungen des Versuchs, Pentabromdiketooxyhexenhydrat, $\begin{matrix} CBr_2-CO-CBr \\ | \quad\quad\quad\quad \| \\ CO-CBr_2-COH \end{matrix} + H_2O$, oder Hexabromtriketohexen, $CO<^{CBr_2-CO}_{CBr_2-CO}>CBr_2$. Durch concentrirte Salpetersäure wird Phloroglucin zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Anilin resp. Toluidin und $CaCl_2$ entstehen Triphenyl- resp. Tritolyltriamidobenzole (92). Durch Behandlung (91) von Phloroglucin in ätherischer Lösung mit N_2O_3 enthaltender Salpetersäure, Reduction der Produkte mit Zink und Schwefelsäure, Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure entsteht Phloreïn, $C_{18}H_{11}NO_7$. Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver. Salze des Phloroglucins sind nicht bekannt; nur mit Bleiessig liefert seine Lösung einen Niederschlag, $C_6H_3O_3\cdot 3PbO$. Mit Phenylhydrazin (85) entsteht die leicht zersetzliche Verbindung. $C_6H_3(OH)_3+3C_6H_5NHNH_2$, welche warzenförmige, bei 78—83° schmelzende Krystalle bildet und beim Stehen mit absolutem Alkohol in Diphenylhydrazophenol übergeht.

Phloroglucintrimethyläther (28), $C_6H_3(OCH_3)_3$. Zur Gewinnung wird durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung von Phloroglucin Dimethylphloroglucin dargestellt und dieses mit Jodmethyl und Kali in den Trimethyläther übergeführt, Farblose, bei 52·5° schmelzende Krystalle. Siedet bei 255·5° (corr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

Trimethylphloroglucin (89), $C_6H_2(CH_3)_3O_2\cdot OH$ Dasselbe entsteht neben seinem Methyläther, Tetramethylphloroglucin, dessen Methyläther und Hexamethlphloroglucin, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von 1 Mol. Phloroglucin und 6 Mol. Kali (10 Thle. Kali, 100 Thle. Alkohol) in 97proc. Alkohol. Rechtwinklige, bei 184° schmelzende Täfelchen, unlöslich in Benzol, löslich in Alkalien.

Tetramethylphloroglucin (89), $C_6H(CH_3)_4O_2\cdot OH$. Bei 114° schmelzende Nadeln, löslich in Benzol und Alkalien.

Hexamethylphloroglucin (89), $C_6(CH_3)_6\cdot O_3$, krystallisirt aus Aether in Spiessen, welche bei 80° schmelzen. Unlöslich in Kali. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff entstehen Kohlensäure, Heptan (Siedep. 83—86°) und Isobuttersäure.

Phloroglucindiäthyläther (90), $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung von Phloroglucin oder Phloroglucincarbonsäure dargestellt, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Mit Wasserdampf flüchtig. In Natronlauge löslich.

Triäthyläther, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, analog dem Methyläther (90) oder aus Phloroglucin (91), Kali und Jodäthyl dargestellt, bildet bei 43° schmelzende Krystalle.

Tetraäthylphloroglucin (84, 87), $C_6H(C_2H_5)_4O_2 \cdot OH$. Der Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Phloroglucin und Kali, neben Pentäthylphloroglucin, Hexäthylphloroglucin und anderen nicht isolirten Derivaten des Phloroglucins. Krystallisirt aus Methylalkohol in monoklinen, bei 209—212° schmelzenden Prismen. Löslich in Alkalien.

Der Aethyläther, $C_6H(C_2H_5)_4O_2 \cdot OC_2H_5$ ist ein dickes, indifferentes Oel.

Acetat, $C_6H(C_2H_5)_4O_2 \cdot OCOCH_3$. Bei 60—62° schmelzende Krystalle. Bei der Einwirkung von Brom (88) entstehen zwei isomere

Bromtetráthylphloroglucine, $C_{14}H_{21}BrO_3$, welche bei 85—88° resp. 115—118° schmelzen und leicht in einander übergeführt werden können. Beide liefern dasselbe, bei 80—88° schmelzende Dibromid, $C_{14}H_{20}Br_2O_3$.

Pentäthylphloroglucin (84, 87), $C_6(C_2H_5)_5O_2 \cdot OH$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 91—94° schmelzen. Löslich in Alkalien. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoff nicht verändert. Mit Kali und Jodäthyl entsteht der ölige Aethyläther, $C_6(C_2H_5)_5O_2 \cdot OC_2H_5$.

Hexäthylphloroglucin (84), $C_6(C_2H_5)_6 \cdot O_3$. Rhombische oder hexagonale Tafeln, welche bei 65—68° schmelzen. Siedet unter 27 Millim. Druck bei 200—205°. In Alkali unlöslich. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoff nicht verändert. Reagirt nicht mit Hydroxylamin.

Phloroglucintriacetat (99), $C_6H_3(OCOCH_3)_3$. Bei 104—106° schmelzende Prismen.

Phlorglucid (93, 94, 95), $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O = \begin{matrix} C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_3(OH)_2 \end{matrix} \!>\! O$, entsteht beim Erhitzen von Phloroglucin für sich oder mit concentrirter Salz- resp. Jodwasserstoffsäure oder $POCl_3$. Krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Blättchen.

Trichlorphloroglucin (82, 97, 98), $C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. Dasselbe entsteht neben Hexachlortriketohexylen bei der Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin bei Gegenwart von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig. Zinnchlorür (82) und Jodkalium führen Hexachlortriketohexylen in Trichlorphloroglucin über. Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung von Phloroglucin entsteht im Anfang ebenfalls das Trichlorderivat (82). Weisse, dicke Nadeln, welche wasserfrei bei 134° schmelzen (126). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol.

Triacetat (82). Bei 167—168° schmelzende Blättchen.

Tribromphloroglucin (99, 126), $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser auf Phloroglucin, von Brom auf die Lösung desselben in Eisessig, oder von schwefliger Säure auf Hexabromphloroglucindibromid (97). Prismatische, bei 152—153° schmelzende Krystalle. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure neben Kohlensäure, NO, N_2O_3, Tribromdinitropropionsäure (100). Beim Kochen mit Jodkalium entsteht Bromdijodphloroglucin.

Trimethyläther (28). Lange, bei 145° schmelzende Nadeln.

Triacetat (99, 126). Bei 181—183° schmelzende Nädelchen.

Nitrophloroglucin (103), $C_6H_2NO_2(OH)_3$, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phloroglucin dargestellt, bildet rothgelbe, in Wasser schwer lösliche Schuppen.

Trinitrophloroglucin (102), $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$, entsteht durch vor-

sichtiges Eintragen von Trinitrosophloroglucinkalium in gleiche Theile Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) und concentrirte Schwefelsäure. Gelbe, hexagonale Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei, beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 158° und explodirt höher erhitzt. Leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Bildet drei Reihen von Salzen.

Phloramin (103), $C_6H_3NH_2(OH)_2$. Dasselbe entsteht beim Behandeln von Phloroglucin mit wässerigem oder trockenem Ammoniak. Dünne, glimmerartige, glänzende Blättchen, welche bei 100° unter Abgabe von H_2O zersetzt werden. In Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Reducirt Silbersalze. Bildet mit Säuren gelbliche oder broncefarbene Salze.

Oenoglucin (104), $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. Durch Schmelzen eines Rothweinfarbstoffes, $C_{21}H_{20}O_{10}$, mit Aetzkali dargestellt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln, welche wasserfrei bei 208·5° schmelzen. Ist dem Phloroglucin sehr ähnlich. Phenoglucin (104), $C_6H_6O_3 + 2H_2O$, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natron. Grosse, bei 200·5° schmelzende Prismen.

Methylpyrogallol (48), $C_6H_2CH_3(OH)_3$. Der Dimethyläther, $C_6H_2CH_3(OCH_3)_2OH$, kommt neben Pyrogallol- und Propylpyrogalloldimethyläther in dem in Alkalien löslichen, bei 255—270° siedendem Antheil des Buchenholztheers vor. Die Aether werden in die Benzoylverbindungen umgewandelt, durch fractionirte Krystallisation getrennt und durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° zerlegt. Kleine, bei 129° schmelzende Nadeln. Sublimirbar.

Dimethyläther, $C_6H_2CH_3(OCH_3)_2OH$. Bei 36° schmelzende Krystalle. Siedet bei 265°. Giebt ein in Nadeln krystallisirendes, bei 126° schmelzendes Dibromderivat, $C_6Br_2CH_3(OCH_3)_2OH$.

Trioxyisoxylol (54), $C_6H(CH_3)_2(OH)_3 + H_2O$, entsteht durch Reduction von Oxyisoxylochinon mit schwefliger Säure. Krystallisirt aus Wasser in grossen Tafeln, welche wasserhaltig bei 88—89°, wasserfrei bei 121—122° schmelzen. Ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Die wässrige Lösung wird leicht unter Bildung eines dunklen Chinhydrons oxydirt.

Triacetat, $C_6H(CH_3)_2(OCOCH_3)_3$, schmilzt bei 99°.

Propylpyrogallol (27, 49, 50), $C_6H_2\underset{1}{C_3H_7}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}\underset{5}{OH}$. Der Dimethyläther findet sich in dem bei 285° siedendem Antheil des Buchenholztheers und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° das freie Phenol. Bei 80° schmelzende Prismen. Sehr leicht in Aether, äusserst leicht in Alkohol und Wasser löslich. Eisenvitriol färbt die verdünnte wässrige Lösung indigblau.

Methyläther (49), $C_6H_2C_3H_7OCH_3(OH)_2$, findet sich im Buchenholztheer. Stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 290° (corr.) siedet. Specifisches Gew. = 1·0228 bei 15°. Besitzt einen rauchartigen Geruch und pfefferminzartigen Geschmack. Wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure etc. löslich. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung.

Kaliumsalz, $C_{10}H_{12}O_3K_2$. Perlmutterglänzende Krystalle.

Diacetat, $C_6H_2C_3H_7OCH_3(OCOCH_3)_2$, bildet bei 82·5—83° schmelzende Nadeln. Seine Dibromverbindung schmilzt bei 79°.

Dimethyläther, $C_6H_2\underset{1}{C_3H_7}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{OCH_3}$ (50). Aus Buchenholztheer dargestellt, siedet bei 285° (51); unter 18 Millim. Druck bei 153—154° (53). Giebt bei der Oxydation Dimethoxychinon.

Dibromäther, $C_{11}H_{14}Br_2O_3$, schmilzt bei 108—109°.

Acetat, $C_6H_2C_3H_7(OCH_3)_2OCOCH_3$, schmilzt bei 87°. Sein Dibromid (52) schmilzt bei 101·5—102·5°.

Trimethyläther (50), $C_6H_2C_3H_7(OCH_3)_3$. Bei 164° siedendes Oel. Giebt bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure Dimethoxychinon, mit Kaliumpermanganat, Trimethoxygallussäure.

Asaron (107), $C_6H_2\overset{}{\underset{1(?)}{CH = CH}} - CH_3\underset{2}{O}CH_3\underset{4}{O}CH_3\underset{6}{O}CH_3$ (28, 105). Dasselbe findet sich in der Wurzel von *Asarum europaeum* und wird daraus durch Destillation mit Wasser dargestellt. Monokline Krystalle, deren Schmelzpunkt zu 59° (106) und 61° (107) angegeben wird. Siedet bei 296°. Spec. Gew. (107, 108) = 1·091 bei 11°, = 1·165 bei 18°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Essigsäure. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar; Dispersion und Refraction siehe Eykmann (105, 108). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (107, 109), entstehen neben Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure, die Säuren $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COOH$ und ein Aldehyd, $C_6H_2(OCH_3)_3COH$.

Vieratomige Phenole.

Oxypyrogallol (28, 50, 55), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{5}{OH}$. Der Dimethyläther, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{OCH_3}$, entsteht durch Reduction des Chinons, $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$ (aus Propylpyrogalloldimethyläther (55) oder Trimethylpyrogallol (28) dargestellt) mit schwefliger Säure. Glänzende, spiessige Krystalle, welche bei 158° schmelzen. Wird durch Oxydation leicht in das Chinon zurückverwandelt.

Dibenzoat (55) schmilzt bei 245°.

Dibromdimethyläther (28), $C_6Br_2(OCH_3)_2(OH)_2$, entsteht durch Reduction von Dibromdimethoxychinon mit SO_2. Farblose, bei 137° schmelzende Nadeln.

Trimethyläther (28), $C_6H_2(OCH_3)_3OH$, entsteht neben dem Tetramethyläther beim Behandeln des Dimethyläthers mit Jodmethyl und Kalilauge. Bei 146° schmelzende Krystalle.

Tetramethyläther (28), $C_6H_2(OCH_3)_4$. Glänzende, bei 47° schmelzende Blättchen. Siedet bei 271°. Mit Brom entsteht ein bei 76° schmelzendes Dibromprodukt.

Tetraoxybenzol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{OH}\underset{4}{OH}\underset{5}{OH}$, entsteht durch Reduction von Dioxychinon (56) mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus Eisessig in etwas grau gefärbten, silberglänzenden Blättchen, welche bei 215—220° schmelzen. Sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Salzsäure und Eisessig löslich. Wird leicht zu dem Chinon oxydirt.

Tetracetat, $C_6H_2(OCOCH_3)_4$, schmilzt bei 217°.

Dimethyläther (119), $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{OCH_3}\underset{4}{OH}\underset{5}{OCH_3}$, aus Dimethyldioxychinon dargestellt, bildet farblose, bei 166° schmelzende Blättchen.

Diäthyläther (119), $C_6H_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$. Durch Reduction von Diäthyldioxychinon dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 138° schmelzenden Nadeln.

Diacetat schmilzt bei 148°.

Tetraäthyläther (119), $C_6H_2(OC_2H_5)_4$, aus dem vorigen mittelst Kali und Jodäthyl dargestellt, bildet farblose, bei 143° schmelzende Blättchen.

Dichlortetraoxybenzol (57, 58), $C_6Cl_2(OH)_4$, entsteht beim Erhitzen von Chloranilsäure, $C_6Cl_2O_2(OH)_2$, mit schwefliger Säure, beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure. In warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure leicht löslich. Reducirt Silberlösung. Wird leicht zu Chloranilsäure oxydirt. Tetracetat schmilzt bei 235°.

Diäther (121), des Dichlortetraoxybenzols existiren in zwei Reihen, welche

durch Reduction der durch Einwirkung von Jodalkylen auf Silberchloranilat (α-Aether) oder von Kaliumalkoholaten auf Chloranilsäure (β-Aether), dargestellten Dichloralkyloxychinone erhalten werden. Bei der Reduction der β-Körper findet ein theilweiser Uebergang in die α-Körper statt.

α-Dimethyläther, $C_6Cl_2(OCH_3)_2(OH)_2$. Kurz prismatische, zu langsäuligen Aggregaten vereinigte Kryställchen, welche bei 195—196° schmelzen.

β-Dimethyläther. Farblose, bei 156° schmelzende Prismen.

α-Diäthyläther, $C_6Cl_2(OC_2H_5)(OH)_2$ Seideglänzende, bei 151—152° schmelzende Nadeln.

β-Diäthyläther. Atlasglänzende, bei 108—109° schmelzende Blätter oder Nadeln. Schmilzt unter Wasser bei 70°.

Amidotetraoxybenzol (59), $C_6HNH_2(OH)_4$. Das Chlorhydrat entsteht bei der Reduction von Nitrodioxychinon mit Zinn und Salzsäure und bildet flache Nadeln. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Pentacetyltetraoxybenzol, $C_6HNHCOCH_3(OCOCH_3)_4$. Farblose, bei 242° schmelzende Nadeln.

Diamidotetraoxybenzol (60), $C_6(NH_2)_2(OH)_4$, entsteht beim Erwärmen von nitranilsaurem Kalium mit Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn. Ist äussert unbeständig und oxydirt sich leicht zu Diamidooxychinon. Eisenchlorid etc. oxydiren zu Diimidooxychinon. Salpetersäure liefert anfangs dieselben Körper, dann Trichinoyl, $C_6O_6 + 8H_2O$ und Dichinoylimid, $C_6H_2N_2O_4 + 5H_2O$. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Ammoniak und Krokonsäure.

Chlorhydrat, $C_6H_8N_2O_4 \cdot 2HCl$. Lange, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln.

Diacetat (56), $C_6(NHCOCH_3)_2(OH)_4$. Kleine Nadeln.

Hexacetat (60), $C_6(NHCOCH_3)_2(OCOCH_3)_4$. Tafeln, welche bei 240° unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Nitroamidotetraoxybenzol (62), $C_6NO_2NH_2(OH)_4$, aus nitranilsaurem Kalium und salzsaurem Zinnchlorür dargestellt, krystallisirt in violett schimmernden Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol etc. unlöslich. Aus seiner Lösung in kohlensaurem Kali scheidet sich an der Luft Nitroamidodioxychinonkalium ab.

Tetraoxybenzol (61) aus Tetraoxyterephtalsäureäther existirt nach neueren Untersuchungen nicht.

Apionol, $C_6H_2\underset{1}{OH}\underset{2}{OH}\underset{3}{OH}\underset{4}{OH}$. Der Dimethyläther (110), $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$, entsteht beim Erhitzen von Apiolsäure, $C_6H(OCH_3)_2O_2CH_2COOH$, mit alkoholischem Kali auf 180°. Krystallinische, phenolartig riechende Masse, welche bei 105—106° schmilzt. Siedet bei 298°. In Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser löslich. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violettschwarz, dann braunschwarz gefärbt. Bildet ein broncefarbenes Kaliumsalz.

Acetat (110, 111), $C_6H_2(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2$. Grosse, bei 144° schmelzende Krystalle.

Tetramethylapionol (111), $C_6H_2(OCH_3)_4$, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodmethyl, Kali und Dimethylapionol in methylalkoholischer Lösung. Bei 81° schmelzende Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, wenig in kaltem Wasser löslich.

Dimethylmethylenapionol, Apion (112, 125), $C_6H_2\underset{1}{OCH_3}\underset{2}{OCH_3}\overbrace{\underset{3}{O}\quad\underset{4}{O}}^{CH_2}$, oder $C_6H_2\underset{1}{OCH_3}\overbrace{\underset{2}{O}\quad\underset{3}{O}}^{CH_2}\underset{4}{OCH_3}$, entsteht beim Erhitzen von Apiolsäure,

$C_6H(OCH_3)_2{}^{O}_{O}{>}CH_2COOH$, mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140°. Bei 79° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc. löslich.

Dibromapion (113), $C_6Br_2(OCH_3)_2O_2CH_2$, aus Apiolsäure oder Apiolaldehyd in essigsaurer Lösung dargestellt, bildet weisse, bei 99—100° schmelzende Nadeln.

Dinitroapion (111), $C_6(NO_2)_2(OCH_3)_2O_2CH_2$, durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Eisessiglösung von Apiolsäure oder Apion (125) dargestellt, krystallisirt in schön gelben, am Licht etwas veränderlichen Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen. Bei der Reduction entsteht

Diamidoapion (125), $C_6(NH_2)_2(OCH_3)_2O_2CH_2$. Farblose oder schwach gelbgefärbte Prismen, welche bei 119° schmelzen. Giebt mit Diacetyl ein bei 176° schmelzendes Azin, $C_9H_8O_4\begin{matrix}\diagup N-C-CH_3\\ \quad | \qquad \| \\ \diagdown N-C-CH_3\end{matrix}$. Tetracetat, $C_9H_8O_4[N(COCH_3)_2]_2$, bildet bei 133° schmelzende Nadeln.

Apiol (114, 125), $C_6HCH_2-CH=CH_2(OCH_3)_2{}^{O}_{O}{>}CH_2 =$

$$\underset{1}{C_6H}\underset{2}{C_3H_5}\underset{3}{OCH_3}\underset{4}{OCH_3}\overset{CH_2}{O\diagup\diagdown \underset{5}{O}} \text{ oder } \underset{1}{C_6H}\underset{2}{C_3H_5}\underset{3}{OCH_3}\overset{CH_2}{O\diagup\diagdown \underset{4}{O}}\underset{5}{OCH_3} \text{ (108).}$$

Dasselbe wird bei der Destillation von Petersiliensamen mit Wasserdämpfen neben einem Terpen erhalten. Weisse, bei 30° schmelzende Krystalle. Siedet (115) bei 294°, unter 34 Millim. Druck bei 179°. Leicht in Alkohol, Aether Aceton, Benzol etc. löslich. Spec. Gew. (108) = 1·176 bei 14°. Dispersion und Refraction siehe EYKMANN (108). Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Isoapiol über. Bei der Oxydation (112) mit Kaliumpermanganat entsteht Apiolsäure, $C_6H(OCH_3)_2O_2CH_2COOH$, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Apiolaldehyd.

Tribromapiol (116), $C_{12}H_{11}Br_3O_4$, aus Brom und Apiol in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt, bildet flache, bei 88—89° schmelzende Nadeln.

Isoapiol, $C_6HCH=CH-CH_3(OCH_3)_2{}^{O}_{O}{>}CH_2$ (108). Dasselbe entsteht beim Kochen von Apiol mit alkoholischem Kali (112, 114, 116).

Grosse, atlasglänzende Blätter oder quadratische Tafeln, welche bei 55° schmelzen und bei 46° erstarren. Siedet bei 303—304°; unter 33 Millim. Druck bei 189°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung. Spec. Gew. (108) = 1·200 bei 11°. Dispersion und Refraction: EYKMANN. Bei der Oxydation (112) mit Kaliumpermanganat und Chromsäure entstehen dieselben Produkte wie aus Apiol. Bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure wird Aponsäure (117), $C_{14}H_{12}O_6$ oder $C_{14}H_{10}O_6$, gebildet. Bei der Reduction (125) mit Natrium und Alkohol wird neben einem Phenol, $C_6H_2C_3H_7(OCH_3)_2OH$, Dihydroapiol, $C_6HC_3H_7(OCH_3)_2(O_2CH_2)$, gebildet. Krystalle, welche bei 35° schmelzen. Siedet bei 292°. Mit Salpetersäure entsteht ein Nitroprodukt, welches wahrscheinlich identisch mit Dinitroapion ist.

Bromisoapiol (125), $C_{12}H_{13}BrO_4$, durch Reduction der Tribromverbindung dargestellt, bildet weisse, bei 51° schmelzende Nadeln.

Dibromisoapiol (125), $C_{12}H_{12}Br_2O_4$. Bei 75° schmelzende Täfelchen.

Tribromisoapiol (116), $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. Glänzende, bei 120° schmelzende Blättchen.

Tetraoxytoluol, $C_6HCH_3(OH)_4$. Nitrotetraoxytoluol (120), $C_6CH_3OHOHNO_2OHOH$, entsteht bei der Reduction von tolunitranilsauren Alkalien mit Zinnchlorür. Pechschwarze, prismatische Krystalle, welche bei 157 bis 162° unter Zersetzung schmelzen. Schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether löslich. Die Lösung wird bei längerem Kochen unter Bildung von Blausäure, Kohlensäure, Oxalsäure und schmierigen Produkten zersetzt.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$. Siehe Bd. VI, pag. 202.

Druckfehlerverzeichniss.

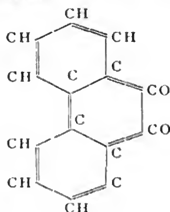
Seite 43, Zeile 15 v. u. lies statt »Natriumsufit-Ammoniumpyrosulfit« »Natriumsulfit-Ammonium-pyrosulfit«.

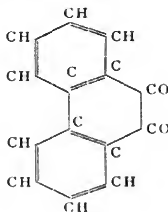
„ 168, „ 5 v. o. lies statt »Secundärbutylamid« »Secundärbutylcyanid«.

„ 349, „ 22 v. o. lies statt »Dibromjodacrylacrylsäuren« »Dibromjodacrylsäuren«.

Bogen 28 ist falsch paginirt, lies statt pag. »423—438« »433—448«.

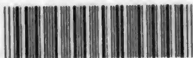
Seite 513 oben lies statt





Register für Band VIII.

BRESLAU,
EDUARD TREWENDTS BUCHDRUCKEREI
(SETZERINNENSCHULE).


89101063444
B89101063444A



